



# Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules

Geoffroy Duporte

## ► To cite this version:

Geoffroy Duporte. Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale de formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules. Autre. Université de Bordeaux, 2014. Français. NNT : 2014BORD0262 . tel-01193131

**HAL Id: tel-01193131**

**<https://theses.hal.science/tel-01193131>**

Submitted on 4 Sep 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**  
ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT

**Par Geoffroy DUPORTE**

---

**Formation et devenir de l'aérosol organique  
secondaire : Etude expérimentale de formation  
d'organosulfates à l'interface gaz-particules**

---

Sous la direction de : Emilie PERRAUDIN et Eric VILLENAVE

Soutenance le 1 décembre 2014

Membres du jury :

M. FOUQUET Eric, Professeur, Université de Bordeaux  
Mme MONOD Anne, Professeur, Université d'Aix-Marseille  
Mme NOZIERE Barbara, Chargée de recherche HDR, Université Lyon 1  
M. SURRATT Jason, Assistant Professor, University of North Carolina,  
Mme GRATIEN Aline, Maître de conférences, Université Paris Diderot  
Mme BUDZINSKI Hélène, Directeur de recherche, Université de Bordeaux  
M. VILLENAVE Eric, Professeur, Université de Bordeaux  
Mme PERRAUDIN Emilie, Maître de conférences, Université de Bordeaux

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse









## Résumé

Ce travail a eu pour objectif d'améliorer notre compréhension des processus de formation et d'évolution des aérosols organiques secondaires (AOS) en étudiant les réactions susceptibles d'expliquer la présence d'espèces « mixtes » organosoufrées observées récemment dans l'aérosol atmosphérique. Les composés organiques volatils et en particulier les monoterpènes ont été identifiés comme étant des précurseurs potentiellement importants d'organosulfates dans l'atmosphère. Cependant, les mécanismes de formation de ces derniers ne sont pas encore bien compris. Seule une étude au niveau moléculaire et ciblée sur une réaction multiphasique unique, peut donner accès à des mécanismes réactionnels détaillés. Ainsi, les réactions entre l' $\alpha$ -pinène et quatre produits d'oxydation associés ( $\alpha$ -pinène oxyde, myrténal, isopinocamphéol et pinanediol), avec des particules modèles de sulfate d'ammonium ont été étudiées individuellement dans le but de documenter la formation d'organosulfates. L'effet de l'humidité relative et celui de l'acidité des particules sur ces réactions ont été étudiés. La quantification en ligne des composés organiques volatils a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse à transfert protonique. L'identification des structures moléculaires des organosulfates, formés en phase particulaire, a été effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Deux approches complémentaires, impliquant des expériences en réacteur quasi-statique et en chambre de simulation atmosphérique, ont permis de mettre en évidence la formation d'organosulfates mais également de proposer des mécanismes réactionnels pour l'ensemble des composés oxydés étudiés.

Mots clés : Chimie atmosphérique, AOS, Organosulfate, Réactivité, Spectrométrie de masse



## Abstract

This work deals with the formation and aging processes of secondary organic aerosol (SOA). More precisely, the objective was to document organosulfate formation, recently identified in ambient aerosol. Volatile organic compounds (VOCs) such as monoterpenes have been recognized as potentially important precursors of organosulfates in the atmosphere. However, organosulfate formation is not yet well understood. Reliable chemical mechanisms can only be accessible when studying individual reactions at the molecular level. In this work, organosulfate formation was studied for the reactions of  $\alpha$ -pinene and associated oxidized species ( $\alpha$ -pinene oxide, myrtenal, isopinocampheol and pinanediol) with acidified ammonium sulfate particles. On-line quantification of VOCs was carried out using proton-transfer-reaction mass spectrometry. Identification of products in the particulate phase has been performed using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. Experiments from quasi-static reactor and atmospheric simulation chamber experiments are compared and discussed, allowing to propose chemical mechanisms explaining organosulfate formation for the heterogeneous reactions of interest.

Keywords: Atmospheric chemistry, SOA, Organosulfate, Reactivity, Mass spectrometry



## Remerciements

*Je profite de ces quelques lignes de liberté pour remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail et qui ont su donner une atmosphère si agréable à ces trois ans de thèse.*

*Je voudrais remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail de thèse. Tout d'abord, Eric FOUQUET pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Je voudrais ensuite remercier Anne MONOD et Barbara NOZIERE pour avoir évalué ce travail en tant que rapporteurs ainsi que pour leurs remarques et questions pertinentes qui ont permis de l'enrichir. Un grand merci à Jason SURRATT, Aline GRATIEN et Hélène BUDZINSKI pour avoir évalué ce travail en tant qu'examineurs ainsi que pour les discussions scientifiques particulièrement intéressantes que nous avons eues pendant ma soutenance de thèse. Thank you very much Jason for all your comments and suggestions which helped me so much.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Emilie et à Eric pour avoir encadré ces travaux de thèse avec confiance. Merci pour votre disponibilité, pour vos conseils et pour votre enthousiasme au cours de ces trois ans. Merci de m'avoir proposé ce projet passionnant et de m'avoir mis à disposition les moyens nécessaires pour le réaliser. Merci de m'avoir donné l'opportunité de développer mes compétences en laboratoire en réacteur mais également en chambre de simulation atmosphérique et sur le terrain avec OSQUAR et LANDEX. Je vous remercie particulièrement d'avoir rendu ces trois années enrichissantes et passionnantes tant scientifiquement qu'humainement. Finalement, en rédigeant ces remerciements, malgré des moments parfois plus difficiles, seuls de très bons moments me restent en tête. Merci pour les moments de convivialité que nous avons partagés au cours de ce travail de thèse. J'ai énormément appris à vos côtés et je vous en remercie encore. Un très grand MERCI à vous deux pour tout !!! J'en profite pour remercier également MON  $\alpha$ -pinène oxyde et MES organosulfates...*

*Je voudrais également remercier Hélène pour son aide, sa disponibilité et ses précieux conseils au cours de mon Master 2 et au cours de ma thèse. Merci de m'avoir accordé ta confiance et d'avoir toujours fait le nécessaire pour mettre à ma disposition les moyens nécessaires pour réaliser ce projet. Un grand merci de nous permettre d'apprendre à travailler avec intelligence.*

*Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans Pierre-Marie. Merci beaucoup pour tes conseils au laboratoire et de toujours nous faire réfléchir sur ce que nous faisons. Merci de m'avoir parfois débloqué en deux secondes sur le montage ou le PTR-TOF-MS alors que je bloquais depuis plus d'une heure. Merci pour les moments de convivialité partagés ensemble au laboratoire, sur le terrain ou durant nos longues discussions footballistiques. Je n'ai qu'un regret c'est de t'avoir rencontré en*

*même temps que le changement de direction du PSG. Plus sérieusement, un grand merci pour tout ce que tu m'as appris scientifiquement mais aussi humainement.*

*Je tiens également à remercier Jean-François et Aline qui ont accepté de collaborer dans le cadre de ce travail de thèse et de m'avoir accueilli dans les meilleures dispositions pour travailler au LISA. Merci pour votre disponibilité et vos conseils avisés. Un merci particulier à Aline pour sa gentillesse et son aide quotidienne dans les manips CESAM et d'avoir souvent veillé jusqu'à 23h ou minuit pour finir les expériences. Un grand merci à Houssni pour son aide et les bons moments partagés pendant ce mois de décembre 2013. Je voudrais également remercier Edouard pour son aide et ses conseils dans la réalisation de ces expériences en chambre de simulation atmosphérique.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants de « l'A-team » pour avoir rendu ce travail de thèse si convivial mais aussi pour leur aide et leurs conseils permanents. Merci tout d'abord à Amélie pour ton encadrement au cours de mon stage de Master. Un grand merci à Matthieu pour tout et merci de continuer à me conseiller parfois aujourd'hui. Merci pour nos sessions sportives même si j'espère que nous aurons enfin l'occasion de profiter de belles descentes en poudreuse ensemble dans l'avenir. Un grand merci également à Chophie pour ton aide et ton soutien. Merci pour tous les bons moments partagés ces deux dernières années, pour toutes tes « petites phrases » quotidiennes et de m'avoir appris que les paris sportifs n'étaient finalement pas une science. Enfin merci également à Julien (dit « Jouju » dixit Sophie) pour ces bons moments et tes explications sur l'aérosol landais. Je voudrais aussi remercier Julien (dit « Jujou » dixit Sophie) pour avoir rendu très agréable et convivial ces derniers mois de thèse. Merci à vous tous pour tous les moments partagés au laboratoire et en dehors...*

*J'adresse mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du LPTC pour leur aide quotidienne à la réalisation de ce travail et d'avoir rendu l'atmosphère si agréable au laboratoire. Un merci particulier à Sylvie pour son aide et ses conseils précieux dans les analyses LC/MS. Un grand merci à Manu mais également à Caroline pour leur aide précieuse dans les analyses LC/QTOFMS. Je voudrais également remercier Karyn pour son aide au laboratoire en particulier pour les analyses GC/MS au cours d'OSQUAR et pour l'analyse des COV. Merci Laurent pour ton aide au cours de mon master et pour avoir fini l'analyse des différents échantillons atmosphériques du projet OSQUAR. Un grand merci à Pierre pour tes conseils au cours de ce travail. Merci aux différents étudiants et personnels qui ont partagé mon quotidien au laboratoire. Un merci particulier à Justine pour son aide et ses conseils depuis le début du Master. Merci à toi pour les très bons moments partagés au cours de ces 5 ans.*

*Je voudrais également remercier Nathalie pour m'avoir accueilli en stage licence et de m'avoir donné le goût de la recherche. Un grand merci pour ton aide au cours de mon monitorat et de m'avoir permis d'effectuer ces cours si intéressants. J'en profite pour remercier encore Eric et Emilie pour*

*m'avoir donné l'opportunité de choisir l'ensemble de mes cours et pour leur aide dans ce travail d'enseignement. Merci également Marie-Hélène pour ton aide dans mes cours à l'IUT. J'en profite pour remercier les différentes étudiantes en stage que j'ai pu encadrer et qui ont apporté une grande contribution à ce travail : Pauline, Mathilde et Sirina.*

*Je tiens à remercier également les personnes de la pause-café pour les bons moments partagés et les discussions souvent sportives : Raphaël, Fred, Arnaud, Cédric, Pascal, Laurent, Laure...*

*Un grand merci également aux amis de la « vraie » vie pour nos soirées, nos sessions ski ou canoë et pour avoir su souvent me faire oublier les problèmes que chaque thésard rencontre. Je pense bien sûr aux « Beaulacais » : Quentin, Flo, Lili, Nico, Marie, Juju, Marion ou encore François et aux « Bordelais » : Poupou, Camille, Momo, Quentin, Marine, Jo, Barbara, Guillaume, Elo, Romu, Micka, ... Merci à vous tous !!! Merci à Sylvain d'être l'unique à avoir eu le courage d'écouter les 3h30 de soutenance. Un grand merci à la grande famille du BEC pour les bons moments partagés autour d'un ballon de foot ou d'une bière pendant ces deux ans.*

*Pour finir je souhaite remercier ma famille pour son soutien, sa compréhension en particulier ces derniers mois et pour les moments de partages au cours de ces trois années. Un grand merci à mes parents ainsi qu'à Véro pour avoir accepté mes différents choix et pour votre confiance au cours de mes années d'études. Merci à ma sœur Marion et à mes frères Bastien et Guillaume pour avoir toujours été là pour moi... Une grosse pensée à Luna qu'il me tarde tant de rencontrer... Je voudrais également remercier ma belle-famille, en particulier Isabelle, Jean-Eric, Patricia et Lisa, pour les bons moments partagés ensemble et pour votre présence le jour J mais également pour votre compréhension dans les derniers mois de thèse. Enfin, je voudrais terminer par remercier Aurélie pour son soutien permanent, sa compréhension et surtout sa patience. Merci d'avoir accepté ces heures de travail au laboratoire le soir et le week-end et de m'avoir fait rire dans les moments plus difficiles. Un grand MERCI aussi de nous permettre de vivre une nouvelle expérience l'an prochain et pour les sacrifices associés...*





# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>15</b>
<b>PARTIE I. CONTEXTE SCIENTIFIQUE.....</b>	<b>21</b>
I. 1. L'atmosphère .....	21
I. 1. 1. Introduction .....	21
I. 1. 2. Composition chimique de l'atmosphère .....	22
I. 1. 3. L'aérosol atmosphérique .....	23
I. 2. L'aérosol atmosphérique : origines, composition et impacts .....	24
I. 2. 1. Interactions entre aérosols, santé et environnement .....	24
I. 2. 1. a. Impacts environnementaux des aérosols .....	25
I. 2. 1. b. Impacts sanitaires des aérosols.....	27
I. 2. 2. Origines et sources de l'aérosol atmosphérique .....	30
I. 2. 3. Distribution granulométrique, temps de vie et dépôt.....	32
I. 2. 4. Une composition chimique complexe .....	34
I. 2. 4. a. La fraction inorganique .....	35
I. 2. 4. b. La fraction carbonée .....	35
I. 2. 5. Focus sur l'aérosol organique secondaire.....	37
I. 2. 5. a. Photochimie et oxydants atmosphériques.....	37
I. 2. 5. b. Les réactions d'oxydation atmosphérique des COV en phase gazeuse .....	39
I. 2. 5. c. Transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire .....	44
I. 2. 6. Limites et Incertitudes .....	47
I. 3. La formation d'espèces « mixtes » au sein de l'aérosol atmosphérique : les organosulfates (OS) .....	49
I. 3. 1. Les organosulfates : généralités et implications atmosphériques .....	49
I. 3. 2. Mise en évidence des OS dans l'atmosphère .....	50
I. 3. 2. a. Détection et quantification des OS : approches analytiques.....	50
I. 3. 2. b. Les précurseurs d'OS .....	53
I. 3. 2. c. Les différents organosulfates observés dans l'atmosphère .....	59
I. 3. 3. Les voies de formation des organosulfates.....	71
I. 3. 3. a. Estérification d'un groupe hydroxyle ou carbonyle.....	72
I. 3. 3. b. Ouverture de cycle d'un époxyde .....	74
I. 3. 3. c. Formation par le radical sulfate .....	77
I. 3. 3. d. Substitution nucléophile des organonitrates .....	78
I. 4. Motivation de l'étude .....	80
<b>PARTIE II. MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>85</b>
II. 1. Choix des réactifs .....	86
II. 1. 1. Les précurseurs gazeux des organosulfates.....	86

II. 1. 2. Les particules modèles .....	87
II. 2. Etude de la formation d'OS en chambre de simulation atmosphérique (LISA-Créteil) .....	89
II. 2. 1. La chambre de simulation atmosphérique CESAM .....	89
II. 2. 2. Instrumentation .....	90
II. 2. 2. a. Mesure des paramètres physiques .....	90
II. 2. 2. b. Caractérisation de la phase gazeuse .....	91
II. 2. 2. c. Caractérisation de la phase particulaire : mesure par SMPS .....	96
II. 2. 3. Tests de validation de la mesure par PTR-TOF-MS .....	98
II. 2. 3. a. Intercalibration .....	98
II. 2. 3. b. Effet de mélange sur la réponse .....	99
II. 2. 3. c. Effet de l'humidité relative .....	100
II. 2. 4. Principe général des expériences réalisées .....	101
II. 2. 5. Protocole expérimental .....	103
II. 2. 5. a. Préparation de la chambre atmosphérique .....	103
II. 2. 5. b. Introduction des réactifs .....	104
II. 2. 5. c. Humidité relative .....	105
II. 2. 5. d. Prélèvements des particules au cours de la réactivité .....	106
II. 2. 6. Traitement des données .....	107
II. 2. 6. a. Traitement de la dilution .....	107
II. 2. 6. b. Spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier .....	108
II. 3. Etude de la formation d'OS en réacteur quasi-statique (EPOC-Bordeaux) .....	109
II. 3. 1. Dispositif expérimental .....	109
II. 3. 1. a. Description du montage expérimental .....	109
II. 3. 1. b. Etalonnage des précurseurs gazeux par PTR-TOF-MS .....	111
II. 3. 1. c. Choix du type de filtre .....	114
II. 3. 2. Préparation des particules modèles .....	115
II. 3. 2. a. Génération des particules modèles .....	115
II. 3. 2. b. Répétabilité du système de génération de particules .....	117
II. 3. 2. c. Séchage des particules sous flux d'azote .....	118
II. 3. 2. d. Caractérisation des pertes de particules dans le réacteur sous flux gazeux .....	120
II. 3. 3. Protocole des expériences en réacteur quasi-statique .....	121
II. 3. 3. a. Préparation du montage expérimental .....	121
II. 3. 3. b. Protocole expérimental .....	123
II. 3. 3. c. Plans d'expériences pour l'étude cinétique de la formation d'organosulfates .....	124
II. 4. Développement méthodologique pour l'analyse quantitative des organosulfates .....	128
II. 4. 1. Choix des étalons de quantification .....	128
II. 4. 2. Optimisation de la méthode en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) .....	129
II. 4. 2. a. Principe de la mesure .....	129
II. 4. 2. b. Optimisation des paramètres de détection en spectrométrie de masse .....	131
II. 4. 2. c. Optimisation des conditions chromatographiques .....	133

II. 4. 3. Optimisation de la préparation de l'échantillon .....	133
II. 4. 4. Conservation des échantillons .....	136
II. 4. 5. Récapitulatif du protocole analytique .....	137
II. 4. 5. a. Protocole analytique .....	137
II. 4. 5. b. Etalonnage interne et contrôle qualité .....	139
II. 4. 5. c. Validation du protocole analytique .....	140
II. 5. Identification des organosulfates par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (LC-QTOF-MS) .....	143
II. 5. 1. Principe .....	143
II. 5. 2. Optimisation des paramètres d'analyse .....	144
II. 5. 3. Traitement des données .....	147
<b>PARTIE III. OZONOLYSE DE L'Α-PINENE : JUSTIFICATION DE L'APPROCHE EXPERIMENTALE</b>	
<b>.....</b>	<b>151</b>
III. 1. Etude de la formation d'AOS .....	151
III. 2. Etude des produits d'oxydation .....	153
III. 2. 1. Identification des produits en phase gazeuse .....	153
III. 2. 2. Composition chimique de l'AOS .....	155
III. 2. 2. a. Identification structurale .....	155
III. 2. 2. b. Profils temporels .....	158
III. 2. 2. c. Formation d'organosulfates .....	160
III. 3. Conclusion .....	161
<b>PARTIE IV. ARTICLES.....</b>	<b>165</b>
Article n°1 .....	167
Experimental study of the formation of organosulfates from α-pinene oxidation. Part I. Product identification, mechanisms and effects of relative humidity .....	167
Article n°2 .....	209
Experimental study of the formation of organosulfates from α-pinene oxidation. Part II. Time evolution and effects of particle acidity .....	209
<b>PARTIE V. SYNTHÈSE .....</b>	<b>245</b>
V. 1. Contexte de l'étude .....	245
V. 2. Méthodologie expérimentale : 2 approches complémentaires .....	247
V. 2. 1. Réacteur quasi-statique .....	247
V. 2. 2. Chambre de simulation atmosphérique CESAM .....	249
V. 2. 3. Analyse des organosulfates .....	250
V. 3. Etude de la formation d'organosulfates dérivés de l'α-pinène oxyde .....	250
V. 3. 1. Identification des organosulfates par LC-QTOF-MS .....	250

V. 3. 1. a. Monomères organosoufrés.....	252
V. 3. 1. b. Oligomères organosoufrés.....	255
V. 3. 2. <i>Formation des organosulfates en chambre de simulation</i> .....	258
V. 3. 3. <i>Influence de l'acidité et de l'humidité relative</i> .....	260
V. 3. 4. <i>Proposition de mécanisme de formation</i> .....	264
V. 4. Etude de la formation d'organosulfates issus d'autres précurseurs biogéniques.....	266
V. 4. 1. <i><math>\alpha</math>-pinène</i> .....	266
V. 4. 2. <i>Isopinocamphéol</i> .....	269
V. 3. 3. <i>Pinanediol</i> .....	270
V. 3. 4. <i>Myrténal</i> .....	271
V. 5. Evolution temporelle .....	273
V. 5. 1. <i>Etude en réacteur en présence de particules fortement acidifiées</i> .....	273
V. 5. 1. a. Présentation générale du modèle utilisé .....	273
V. 5. 1. b. <i><math>\alpha</math>-pinène oxyde</i> .....	274
V. 5. 1. c. Comparaison des variations temporelles .....	276
V. 5. 2. <i>Etude en réacteur en présence de particules faiblement ou non acidifiées</i> .....	278
V. 5. 3. <i>Etude en chambre de simulation atmosphérique : <math>\alpha</math>-pinène oxyde</i> .....	281
V. 5. 4. <i>Rendement global</i> .....	282
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>287</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>295</b>
<b>PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS .....</b>	<b>315</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>317</b>

# ***INTRODUCTION***



## INTRODUCTION

Les problématiques du réchauffement climatique et de la pollution atmosphérique soulèvent aujourd'hui de nombreuses questions sur l'impact de l'Homme sur son Environnement et sur l'évolution du climat sur Terre. En effet, la température de la Terre s'est élevée en moyenne de 0,6 °C au XX<sup>ème</sup> siècle et l'augmentation des différents événements météorologiques extrêmes (tempête, canicule, inondations, ...) ont fait entrer la problématique du réchauffement climatique et de la pollution atmosphérique au centre du débat sociétal. La disparition de forêts entières par les pluies acides, la destruction de l'ozone stratosphérique par des composés tels que les chlorofluorocarbones (CFC), l'effet de serre additionnel provoqué par les gaz à effet de serre ou encore les différents épisodes de smog photochimiques sont des conséquences directes de la pollution atmosphérique démontrant la gravité de la situation. Les termes « pluies acides », « pollution globale », « diminution de la couche d'ozone », « trou dans la couche d'ozone », « effet de serre », « réchauffement climatique », « smog photochimique », « pic d'ozone », « pollution particulière »... sont ainsi entrés peu à peu dans le langage courant. Une réelle prise de conscience est ainsi apparue au niveau international au cours du XX<sup>ème</sup> siècle afin de limiter les conséquences majeures provoquées par la pollution atmosphérique. En France, comme dans d'autres pays, la pollution atmosphérique demeure une préoccupation de santé publique et ce malgré l'adoption de valeurs guides et de normes d'émission de plus en plus sévères, une meilleure surveillance de la qualité de l'air et une baisse parfois importante des concentrations de certains polluants. Des cadres réglementaires ont ainsi été construits dans différents pays, à l'échelle de l'Europe ou à l'international afin de limiter les impacts des polluants atmosphériques sur l'Environnement et sur l'Homme. Le récent classement de la pollution de l'air extérieur comme « cancérigène certain » par les experts du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) démontre clairement les problèmes actuels de qualité de l'air que nous respirons. Cependant les différents enjeux socio-économiques de chaque pays sont un frein à la mise en place d'une politique commune afin de lutter contre le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique. La prise de décision stérile lors des différents sommets internationaux dans ce domaine démontre la difficulté à aboutir à des actions concrètes pour lutter efficacement contre l'un des principaux enjeux du XXI<sup>ème</sup> siècle.

Afin de prendre les mesures adaptées pour mieux contrôler et limiter la pollution atmosphérique, une meilleure compréhension des processus physico-chimiques dans l'atmosphère est indispensable. Malgré les nombreuses avancées observées ces dernières années, de nombreuses incertitudes limitent toujours notre compréhension du système atmosphérique. En particulier, la compréhension de la physico-chimie des aérosols est un enjeu de première importance en raison de leur rôle sur la



qualité de l'air et les changements climatiques. La diversité des sources d'aérosols, de leur composition chimique, de leur réactivité, de leur toxicité font des aérosols atmosphériques l'un des problèmes de pollution de l'air les plus complexes. Les particules fines sont responsables chaque année de 42 000 décès prématurés en France, incriminant directement les activités anthropiques telles que la combustion de bois, la transformation d'énergie par les industries ou encore les transports, notamment la pollution due aux véhicules diesel. Par ailleurs, selon les environnements, la formation de particules ultrafines par des processus de conversion gaz-particules peut représenter une part importante, voire majoritaire de la composition organique de l'aérosol atmosphérique. L'oxydation des composés organiques volatils, émis dans l'atmosphère par l'homme ou par le milieu naturel, va être initiée principalement par le radical OH, l'ozone  $O_3$  ou le radical nitrate  $NO_3$  entraînant la formation ces aérosols, appelés aérosols organiques secondaires (AOS). De nombreuses incertitudes subsistent aujourd'hui sur la formation, la composition et l'évolution de l'AOS dans l'atmosphère. Compte tenu de leur abondance et de leurs impacts avérés sur le climat et la santé, l'AOS est au centre des préoccupations actuelles en chimie atmosphérique.

Il est encore difficile aujourd'hui d'estimer et de modéliser la masse d'aérosols dans l'atmosphère et cette sous-estimation est principalement due aux incertitudes liées aux processus de formation et de vieillissement de l'AOS. En outre, la découverte récente d'espèces organosoufrées dans la fraction organique de l'aérosol atmosphérique démontre que de nombreux processus atmosphériques ne sont toujours pas pris en compte dans les modèles de chimie atmosphérique et donc l'importance d'identifier les différentes voies de vieillissement de l'AOS. De nombreuses études ont pu mettre en évidence le caractère ubiquiste de ces composés au sein de l'aérosol atmosphérique ou encore dans des gouttelettes de pluies, de brouillards ou de nuages. En effet, les organosulfates (OS) ont été observés lors de campagnes de prélèvements dans des sites ruraux ou forestiers en Europe ou aux Etats-Unis, des sites influencés par des masses d'air d'origine marine, des zones urbaines et/ou résidentielles ou encore des grandes mégaloïes telles que Shanghai. Ces composés ont également été détectés dans l'aérosol arctique ou dans la troposphère libre au-dessus de la couche limite. Les organosulfates peuvent représenter jusqu'à 30 % de la fraction organique des particules fines dans certains environnements, démontrant clairement l'importance de mieux comprendre leurs voies de formation dans l'atmosphère. Les organosulfates d'origine biogénique pourraient être de bons traceurs d'une pollution anthropique couplée à la formation d'AOS d'origine biogénique. De plus, le caractère hydrophile des organosulfates implique un lien direct entre ces composés et l'impact climatique des aérosols atmosphériques en modifiant leurs propriétés hygroscopiques. Des travaux en chambre de simulation atmosphérique ou en laboratoire ont montré que les organosulfates étaient formés au cours d'expériences d'oxydation de composés organiques volatils biogéniques tels

que l'isoprène, les monoterpènes ou encore les sesquiterpènes. De nombreux débats dans la littérature montrent que nos connaissances sont encore lacunaires sur l'identification des organosulfates dans l'atmosphère, sur les principaux précurseurs de ces espèces « mixtes », sur les différentes voies de formation ou encore sur les paramètres physico-chimiques clés ayant un impact sur ces mécanismes. Considérant la complexité chimique des phases gazeuse et particulaire issues de réactions d'oxydation de COV, il est difficile de caractériser avec précision les différentes voies réactionnelles et d'identifier clairement les produits intermédiaires impliqués dans les mécanismes de formation des organosulfates.

L'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à documenter les mécanismes réactionnels de formation des organosulfates dans l'atmosphère. L' $\alpha$ -pinène a été sélectionné comme composé d'intérêt dans cette étude étant donné son statut de « référence » comme précurseur d'AOS dans l'atmosphère et la richesse de la littérature à son sujet. De nombreux organosulfates dérivés de l' $\alpha$ -pinène ont pu être identifiés dans différentes études sur le terrain ou en laboratoire. Cependant seule une étude au niveau moléculaire permet d'établir des mécanismes réactionnels fiables. C'est pourquoi ce travail de thèse s'est basé sur l'étude de la formation d'organosulfates à partir de différents produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène afin de simplifier le milieu réactionnel, en isolant individuellement chaque réaction multiphasique à étudier. Deux approches complémentaires, impliquant des expériences en réacteur quasi-statique et en chambre de simulation atmosphérique, ont permis de mettre en évidence la formation d'organosulfates à l'échelle de la réaction élémentaire mais également de proposer des mécanismes pour l'ensemble des composés oxydés étudiés. Une approche cinétique a également été conduite dans ce travail afin de proposer des paramètres cinétiques de la formation hétérogène d'organosulfates dans l'atmosphère.

Ce manuscrit de thèse est composé de cinq parties :

- ✓ La première partie s'attache à décrire l'aérosol atmosphérique en présentant les problématiques liées à l'aérosol organique secondaire. Un état de l'art sur les différents processus de formation et de vieillissement de l'AOS est présenté. Une synthèse la plus complète possible est également proposée sur les différentes connaissances actuelles sur les organosulfates et leur formation dans l'atmosphère, en s'attachant principalement aux organosulfates d'origine biogénique.
- ✓ La seconde partie décrit l'ensemble des systèmes expérimentaux utilisés au cours de ce travail de thèse ainsi que la méthodologie analytique développée pour l'analyse et la quantification des organosulfates.

- ✓ La troisième partie présente une étude préliminaire d'une expérience d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène permettant de justifier l'approche expérimentale mise en place dans ce travail de thèse.
- ✓ La quatrième partie présente les résultats sous forme de deux articles scientifiques qui seront soumis prochainement. Le premier article présente les différents organosulfates identifiés dans ce travail de thèse à partir des 5 précurseurs sélectionnés (l' $\alpha$ -pinène, l' $\alpha$ -pinène oxyde, l'isopinocamphéol, le pinanediol et le myrténal) en présence de particules modèles de sulfate d'ammonium acidifiées, permettant de proposer des mécanismes réactionnels de formation de ces composés. La formation d'organosulfates issue de l' $\alpha$ -pinène oxyde a également été étudiée en conditions plus réalistes dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM en collaboration avec Jean-François Doussin et Aline Gratien du LISA. L'impact de l'humidité relative sur la formation d'organosulfates est également discuté dans cet article. Le deuxième article s'attache à présenter les voies privilégiées de formation d'organosulfates en menant une étude cinétique de formation de ces produits à partir des différents précurseurs gazeux. Les profils temporels de formation des organosulfates sont ainsi présentés dans ce second article. L'impact de l'acidité des particules, sur les voies réactionnelles et les rendements de formation des organosulfates, est également discuté.
- ✓ Enfin, une dernière partie propose une synthèse des différents résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ainsi que les différentes conclusions et perspectives de ce travail.

# ***Partie I. Contexte scientifique***



# PARTIE I. Contexte scientifique

## I. 1. L'atmosphère

### I. 1. 1. Introduction

L'atmosphère est l'enveloppe de gaz et de particules en suspension qui entoure la Terre. Cette enveloppe est constituée de plusieurs couches concentriques superposées, distinguées notamment par des inversions du gradient vertical de température. La **figure I. 1** présente cette stratification de l'atmosphère terrestre en cinq couches :

- ✓ la troposphère de 0 à 7-15 km suivant la latitude
- ✓ la stratosphère de 7-15 à 50 km
- ✓ la mésosphère de 50 à 85 km
- ✓ la thermosphère 85 à 500 km
- ✓ l'exosphère ou l'espace

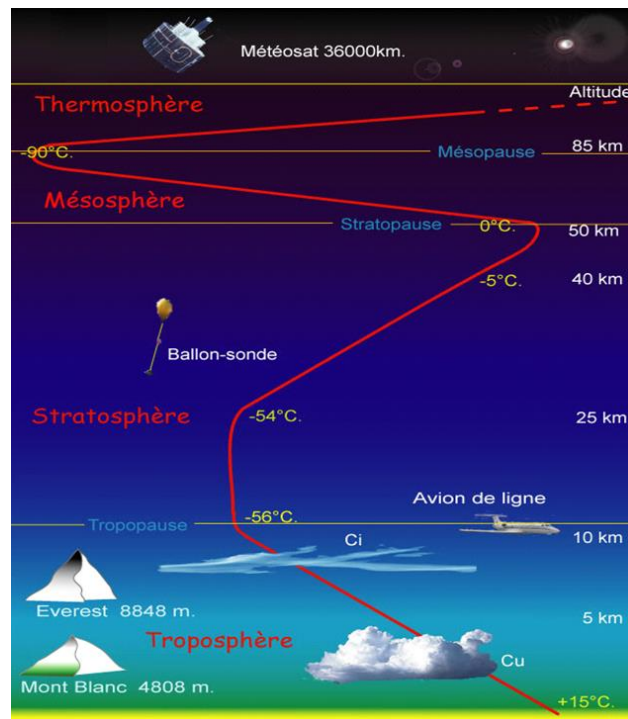


Figure I. 1. Stratification et profil vertical de température de l'atmosphère d'après Météo France (<http://comprendre.meteofrance.com/content/2008/4/2796-43.jpg>)

La troposphère est la couche atmosphérique la plus basse dans laquelle les principaux phénomènes météorologiques se retrouvent. Elle est également le réceptacle de toutes émissions atmosphériques, d'origine naturelle ou anthropique. Lorsqu'un composé est émis dans la troposphère, il peut y subir des réactions photochimiques et ainsi y être dégradé, ou encore être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre (**Finlayson-Pitts et Pitts, 1986**). La masse de l'atmosphère étant beaucoup plus petite que les autres compartiments environnementaux (lithosphère, hydrosphère, biosphère), ce compartiment est particulièrement sensible aux faibles variations de sa composition chimique et aux influences anthropiques et le temps de vie des espèces chimiques y est comparativement beaucoup plus court.

### I. 1. 2. Composition chimique de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est constituée essentiellement d'espèces chimiques sous forme gazeuse. L'air sec se compose principalement de trois espèces gazeuses avec, au niveau de la mer, 78,08 % de diazote ( $N_2$ ), 20,95 % de dioxygène ( $O_2$ ) et 0,93 % d'argon (Ar). L'atmosphère contient également un très grand nombre d'autres espèces chimiques telles que les gaz rares (Hélium, Néon, Krypton, Xénon), les oxydes de carbone, les oxydes d'azote, l'eau, le méthane, le dihydrogène, l'ozone, l'ammoniac, des composés organiques saturés, insaturés, aromatiques, oxygénés, nitrés et soufrés, des espèces chlorées, mais également des espèces instables tels que les radicaux hydroxyles (OH), hydroperoxydes ( $HO_2$ ), peroxydes ( $RO_2$ )... Le **tableau I. 1** présente les principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère.

Actuellement, certains de ces composés mineurs subissent des augmentations importantes de leur concentration provoquées par diverses activités anthropiques, en particulier depuis le début de l'ère industrielle. Nous pourrions penser que ces composés présents à l'état de traces ne présentent pas d'intérêt majeur, ce sont pourtant eux qui sont responsables de la pollution atmosphérique. Leur rôle dans l'environnement terrestre est considérable (**Delmas et al., 2005**) :

- ils influent sur le bilan radiatif de la Terre (gaz à effet de serre, aérosols) ;
- ils influent sur la « qualité chimique » de l'air atmosphérique et des précipitations, notamment sur l'acidité et la capacité oxydante de l'atmosphère ;
- ils peuvent être toxiques pour les êtres vivants.

Constituant	Formule Chimique	% volumique	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
<b>Vapeur d'eau</b>	H <sub>2</sub> O	0-4	6 à 15 jours
<b>Diazote</b>	N <sub>2</sub>	78,084	15 × 10 <sup>6</sup> ans
<b>Dioxygène</b>	O <sub>2</sub>	20,948	8 × 10 <sup>3</sup> ans
<b>Argon</b>	Ar	0,934	infini
<b>Dioxyde de carbone</b>	CO <sub>2</sub>	> 0,0400	15 ans
<b>Néon</b>	Ne	1,818 × 10 <sup>-3</sup>	infini
<b>Hélium</b>	He	1,818 × 10 <sup>-3</sup>	infini
<b>Méthane</b>	CH <sub>4</sub>	≈ 1,7 × 10 <sup>-4</sup>	9 ans
<b>Hydrogène</b>	H <sub>2</sub>	≈ 5,0 × 10 <sup>-5</sup>	10 ans
<b>Protoxyde d'azote</b>	N <sub>2</sub> O	≈ 3,1 × 10 <sup>-5</sup>	150 ans
<b>Monoxyde de carbone</b>	CO	≈ 1,2 × 10 <sup>-5</sup>	2 mois
<b>Ozone</b>	O <sub>3</sub>	2-200 × 10 <sup>-6</sup>	1 à 2 mois
<b>Ammoniac</b>	NH <sub>3</sub>	≈ 0,1 à 1 × 10 <sup>-6</sup>	20 jours
<b>Dioxyde d'azote</b>	NO <sub>2</sub>	≈ 1 × 10 <sup>-7</sup>	1 jour
<b>COV</b>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub>	≈ 0,1 à 1 × 10 <sup>-6</sup>	heures-jours
<b>Dioxyde de soufre</b>	SO <sub>2</sub>	≈ 2 × 10 <sup>-8</sup>	1 jour
<b>Sulfure d'hydrogène</b>	H <sub>2</sub> S	≈ 2 × 10 <sup>-8</sup>	1 jour

**Tableau I. 1. Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère (d'après Delmas et al., 2005)**

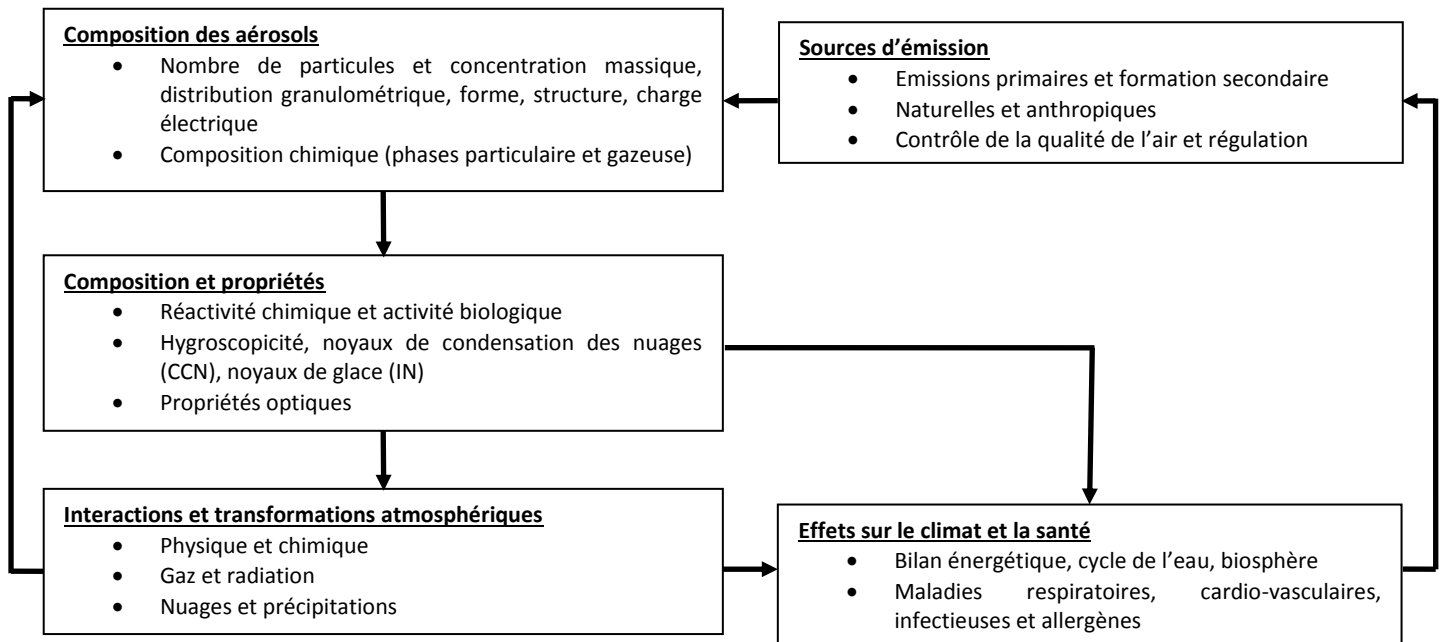
Outre la phase gazeuse, l'atmosphère terrestre contient également de la matière à l'état condensé. Les particules atmosphériques constituent des objets d'étude d'intérêt majeur de la recherche environnementale actuelle compte tenu des impacts qu'ils présentent sur la santé humaine et sur l'Environnement.

### **I. 1. 3. L'aérosol atmosphérique**

Les aérosols sont définis comme des particules solides ou liquides en suspension dans la phase gazeuse à l'exception des gouttelettes d'eau de nuages ou des cristaux de glace plus communément appelés hydrométéores. Les termes « aérosol » et « particule » seront utilisés indifféremment dans ce manuscrit pour désigner les particules en suspension dans l'air. Les aérosols jouent un rôle clef dans de nombreux processus atmosphériques. En effet, ils dispersent et absorbent les radiations solaires et terrestres, sont impliqués dans la formation des nuages et participent également aux réactions hétérogènes dans l'atmosphère, en perturbant ainsi l'abondance et la distribution des gaz à l'état de traces (**Pöschl, 2005 ; Hallquist et al., 2009**). Les particules atmosphériques jouent ainsi un rôle majeur, à la fois à l'échelle globale par leur action sur l'évolution du climat (**IPCC, 2013**) et localement par leurs effets sur la santé (**Harrison et Yin., 2000 ; Davidson et al., 2005 ; Pope et Dockery, 2006 ; Mauderly et Chow, 2008**). La diversité des sources d'aérosols, de leur composition



chimique, de leur réactivité, de leur toxicité ainsi que de leurs impacts sur le climat et la qualité de l'air font des aérosols atmosphériques l'un des problèmes de pollution de l'air les plus complexes (**Figure I. 2**). Toutes ces caractéristiques peuvent, de plus, évoluer au cours du transport atmosphérique des particules lors du processus de vieillissement.



**Figure I. 2. Interdépendance entre la composition des aérosols, leurs propriétés, leurs interactions et transformations atmosphériques, leurs effets sur le climat et la santé et leurs sources (d'après Pöschl, 2005)**

## I. 2. L'aérosol atmosphérique : origines, composition et impacts

### I. 2. 1. Interactions entre aérosols, santé et environnement

La pollution particulaire, désormais préoccupation sociétale, est observée dès le Moyen-âge. La « fumée » est, en effet, le premier polluant atmosphérique à attirer l'attention publique. Une des premières descriptions détaillées de la qualité de l'air apparaît dès le début du XIII<sup>ème</sup> siècle avec les écrits du physicien et médecin Moses Maimonides qui décrit l'air comme « stagnant, turbide, épais, brumeux » (**Rosner et al., 2002**). De plus, des réglementations contre l'usage du charbon à proximité du palais royal sont édictées par Edouard I<sup>er</sup> d'Angleterre dès 1272 et à plus grande échelle, Richard II d'Angleterre proclame un édit royal visant à limiter l'usage du charbon dans la ville de Londres en 1390 (**Sportisse, 2007**). En 1382, le roi Charles VI interdit l'émission de fumées nauséabondes dans Paris (**Calvo et al., 2013**). John Evelyn publie en 1661 « Fumifugium or the Inconvenience of the Air

and Smoke of London Dissipated » un des premiers ouvrages consacrés à la pollution atmosphérique et aux impacts environnementaux qui en résultent. Il illustre les premiers signes de la dégradation de la qualité de l'air au début de l'ère industrielle, marquée par une utilisation croissante du charbon comme combustible pour l'industrie et le chauffage. Les problèmes de qualité de l'air, en particulier la présence de brouillards importants dans les villes européennes du XIX<sup>ème</sup> siècle, au cours de la révolution industrielle, sont décrits par certains romanciers comme Charles Dickens qui définit l'atmosphère de Londres de « pea soupers » ou encore par le peintre Claude Monet qui illustre, dans sa série de représentations du Parlement de Londres, la persistance de ces brouillards à l'époque. La notion de « pluies acides » apparaît dès 1872 où Robert Angus Smith décrit ce phénomène dans son livre « Air and Acid Rain: the Beginnings of a Chemical Climatology ». Le terme « smog » est introduit en 1905 par le médecin Harold Antoine des Vœux pour décrire les épisodes de brouillard « fog » et de fumée « smoke », caractéristiques des problèmes atmosphériques de l'époque. Ce terme devient populaire après l'épisode du smog soufré à Glasgow, en automne 1909, qui fit plus de 1000 morts. L'épisode historique du smog de Londres de 1952, reste aujourd'hui encore l'épisode de référence démontrant les impacts directs de la pollution particulaire sur la santé.

Ces différentes observations et événements, à travers l'Histoire, mettent bien en avant les nombreux et différents impacts de la pollution atmosphérique et en particulier des aérosols sur la santé et l'Environnement. Cette partie du document s'attache à décrire de manière synthétique les principaux impacts des particules atmosphériques.

### **I. 2. 1. a. Impacts environnementaux des aérosols**

A l'échelle globale, les aérosols impactent le bilan radiatif terrestre et sont donc directement impliqués dans la problématique du changement climatique. L'influence des aérosols sur le climat s'exerce selon deux processus principaux :

- ✓ Le forçage radiatif direct des aérosols est lié à leur capacité de réflexion, d'absorption et de diffusion des rayonnements solaires incidents. Cet impact est globalement négatif (**IPCC, 2013**) et est estimé entre - 0,77 et + 0,23 W.m<sup>-2</sup>. Globalement, les aérosols contribuent donc à un refroidissement de l'atmosphère terrestre. Cependant, les propriétés optiques de réflexion, d'absorption et de diffusion des rayons solaires dépendent elles-mêmes de la taille, de la composition chimique, de l'état physique et de la forme des particules. En effet, la **figure I. 3** montre que le « Black Carbon » (BC) contribue plutôt à un réchauffement de l'atmosphère terrestre avec un forçage radiatif positif tandis que les particules minérales ou

composées de sulfates, de nitrates ou celles comprenant des composés organiques contribuent plutôt à une composante négative de ce forçage radiatif. Cependant, de grandes incertitudes demeurent sur cet effet direct, en particulier car la composition chimique des aérosols, dont principalement la fraction organique, ainsi que le lien avec les propriétés optiques des particules ne sont toujours pas, à l'heure actuelle bien caractérisés.

- ✓ Les aérosols ont également un impact dit « indirect » sur le climat. En effet, ils favorisent la formation de nuages en jouant le rôle de noyaux de condensation pour les gouttelettes d'eau (**Hallquist et al., 2009 ; Pöschl, 2011**). Cet effet indirect modifie les propriétés des nuages et le temps de vie de ces derniers (**Albrecht, 1989**). Une augmentation du nombre de noyaux de condensation augmente le nombre de gouttelettes dans le nuage et diminue donc leur diamètre. Ce phénomène entraîne alors une modification des propriétés optiques des nuages en augmentant l'efficacité de diffusion et de réflexion de ces derniers. Ainsi, une plus grande part du rayonnement solaire incident est renvoyée vers l'espace entraînant un forçage radiatif négatif. De plus, ce phénomène entraîne également une augmentation de la durée de vie du nuage et de ce fait favorise la couverture nuageuse sur Terre. Cet effet indirect est directement lié aux propriétés hygroscopiques des particules atmosphériques et donc à leur composition chimique. Par exemple, les aérosols sulfatés très hygroscopiques et présents en abondance dans l'atmosphère, jouent un rôle primordial sur cet effet. De même, les incertitudes sur l'effet indirect des particules atmosphériques sur le climat sont, à l'heure actuelle, toujours nombreuses (**Figure I. 3**).

A l'échelle locale, les particules atmosphériques ont de nombreux autres impacts sur l'Environnement (**Kolb et Worsnop, 2012**). Dans un souci de synthèse, ces impacts ne seront pas décrits dans ce manuscrit. A titre d'exemple, les aérosols ont également des impacts importants sur la visibilité en diffusant et absorbant le rayonnement solaire. Une concentration élevée de particules dans l'atmosphère peut entraîner des impacts économiques en perturbant le trafic aérien ou encore en diminuant l'activité touristique. Les impacts des aérosols sur les écosystèmes et en particulier sur les plantes sont également des conséquences importantes des aérosols, à prendre en compte, sur l'Environnement. En effet, les particules fines peuvent obstruer les stomates des plantes, entraînant ainsi une perturbation des échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère et par conséquent une perturbation du développement de celle-ci.

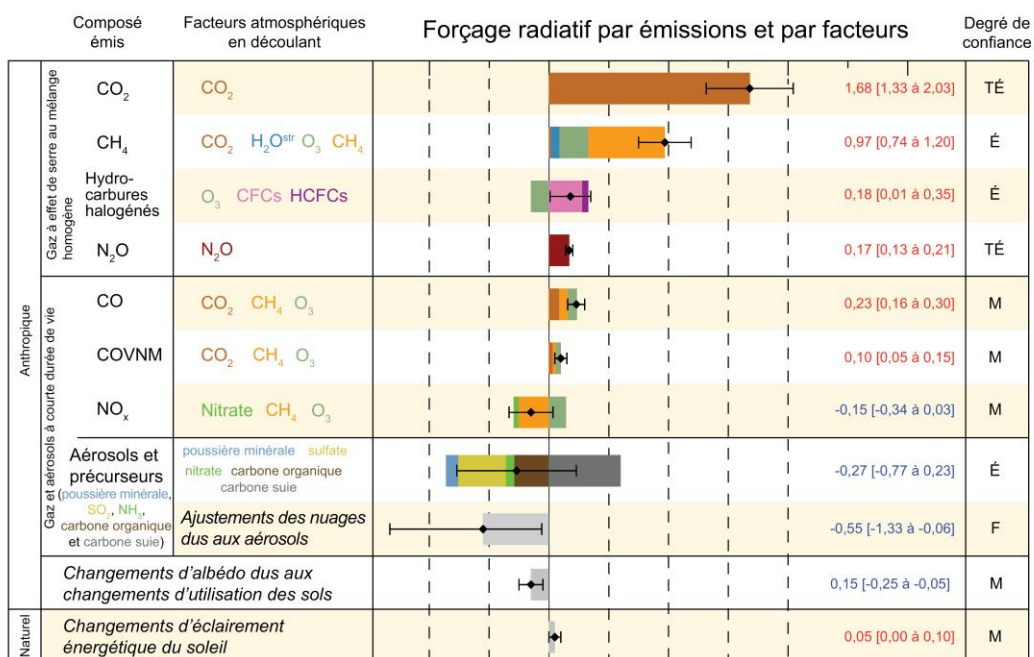


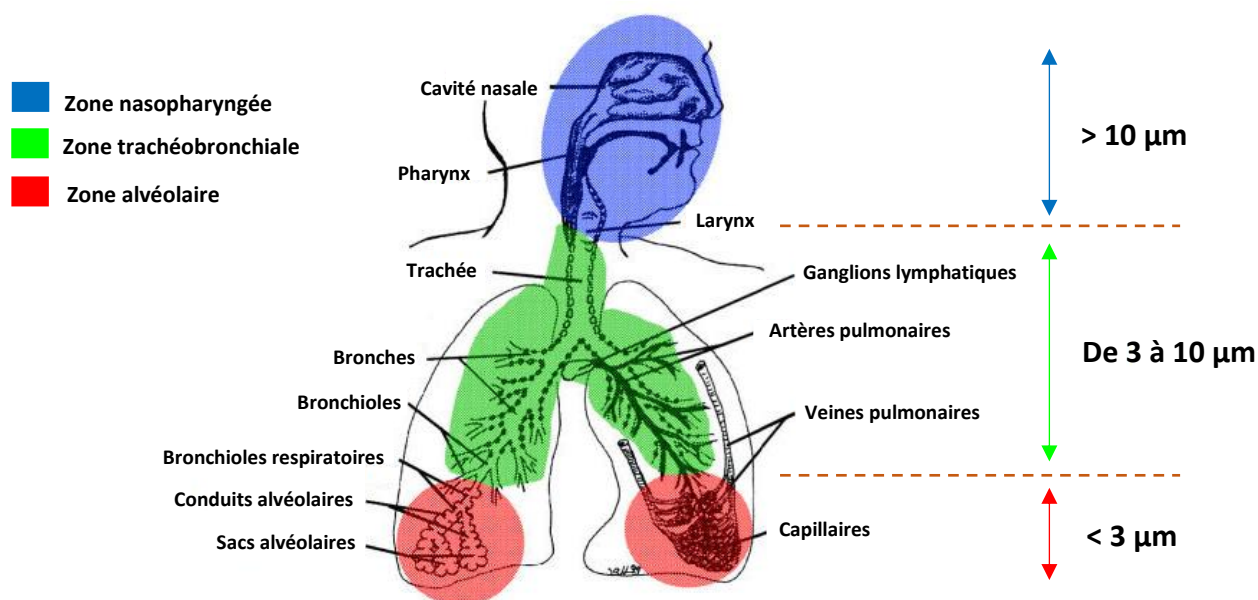
Figure I. 3. Forçage radiatif moyen (en  $\text{W.m}^{-2}$ ) à l'échelle du globe en 2011 par rapport à 1750 ainsi que le niveau de compréhension scientifique (TÉ = Très élevé, É = Élevé, M = Moyen, F = Faible) (IPCC, 2013)

### I. 2. 1. b. Impacts sanitaires des aérosols

Une personne adulte respire en moyenne, au repos, 15 m<sup>3</sup> d'air par jour. Les polluants atmosphériques et donc les particules atmosphériques sont en contact direct avec le système respiratoire. La toxicité des particules atmosphériques est régie par différents paramètres, en particulier leur composition chimique et leur taille.

La taille des particules est ainsi un facteur déterminant lors du processus d'introduction des particules dans l'organisme (Obersörster et al., 2005). L'étude de Martins et al. (2010) montre par exemple une corrélation entre la taille des particules et leur profondeur de pénétration dans l'organisme via le système respiratoire. En effet, plus la taille des particules est petite, plus elles vont pouvoir pénétrer profondément dans le système respiratoire (Figure I. 4) et provoquer des dommages sanitaires importants. Les particules plus grossières que les PM<sub>10</sub> (particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 10 µm) sont généralement captées au niveau du segment naso-pharyngien. Elles peuvent être évacuées par mouchage ou déglutition. Elles ne parviennent donc pas à pénétrer dans le système respiratoire. Entre 3 et 10 µm, les particules vont pouvoir dépasser cette barrière et pénétrer dans les voies respiratoires supérieures. Elles peuvent être rapidement éliminées par des mécanismes naturels tels que la toux. De plus, cette zone est protégée

par des cellules ciliées et des cellules caliciformes produisant du mucus. Les cellules ciliées sont munies de cils vibratils qui transportent le film muqueux et les corps étrangers vers le pharynx. Les particules peuvent ensuite être éliminées par déglutition. Enfin, les particules fines sont capables de franchir les barrières respiratoires supérieures et atteindre les bronchioles et les alvéoles pulmonaires (**Pope et al., 2002**). En fonction des propriétés physico-chimiques des aérosols et de leur composition chimique, des espèces adsorbées à leur surface peuvent atteindre la circulation sanguine et entraîner des dommages sur différents organes cibles. Certains de ces composés tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) ou encore les métaux lourds (plomb, arsenic, cadmium, ...) peuvent avoir des effets toxiques à court ou long-terme. Cependant, les connaissances actuelles sur l'impact de la fraction fine de l'aérosol atmosphérique, constituée en grande partie d'espèces organiques oxydées et fonctionnalisées d'une large diversité, reste encore lacunaire.



**Figure I. 4. Schéma de la pénétration des particules dans l'appareil respiratoire (d'après Oberdörster et al., 2005)**

L'étude originale de Schwartz et al. (**1996**) dans six villes des Etats-Unis démontre clairement le lien entre les concentrations élevées en particules fines et la mortalité quotidienne. Ainsi, cette étude montre qu'une augmentation de  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  de particules de diamètre aérodynamique inférieur à  $2,5 \mu\text{m}$  dans l'air ambiant ( $\text{PM}_{2,5}$ ) est associée à une augmentation de 1,5 % de la mortalité toutes causes confondues et plus spécifiquement à une augmentation de 3,3 % des maladies pulmonaires chroniques et de 2,1 % des maladies cardiaques ischémiques. Des liens ont également été mis en évidence entre les épisodes de poussières sahariennes en Europe et l'augmentation de la mortalité

dans les régions du sud de l'Europe (Sajani et al., 2011 ; Mallone et al., 2011 ; Pérez et al., 2008 ; Karanasiou et al., 2012). Sajani et al. (2011) a ainsi montré une augmentation de 22 % de la mortalité respiratoire durant les jours impactés par les poussières sahariennes.

Le projet APHEKOM (2008-2011 ; Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe) a évalué l'impact sanitaire des particules atmosphériques dans 25 grandes villes européennes ([www.aphekom.org](http://www.aphekom.org)). Cette étude montre que l'espérance de vie pourrait augmenter jusqu'à 22 mois pour les personnes âgées de 30 ans et plus, si les niveaux moyens annuels de particules fines  $PM_{2,5}$  étaient ramenés au seuil de  $10 \mu g/m^3$  (Figure I. 5), valeur guide préconisée par l'Organisation Mondiale de la santé (OMS). D'un point de vue économique, le respect de cette valeur guide permettrait une diminution de 31,5 milliards d'euros par an en tenant compte des diminutions des dépenses de santé, de l'absentéisme et des coûts associés à la perte de bien-être, de qualité et d'espérance de vie.

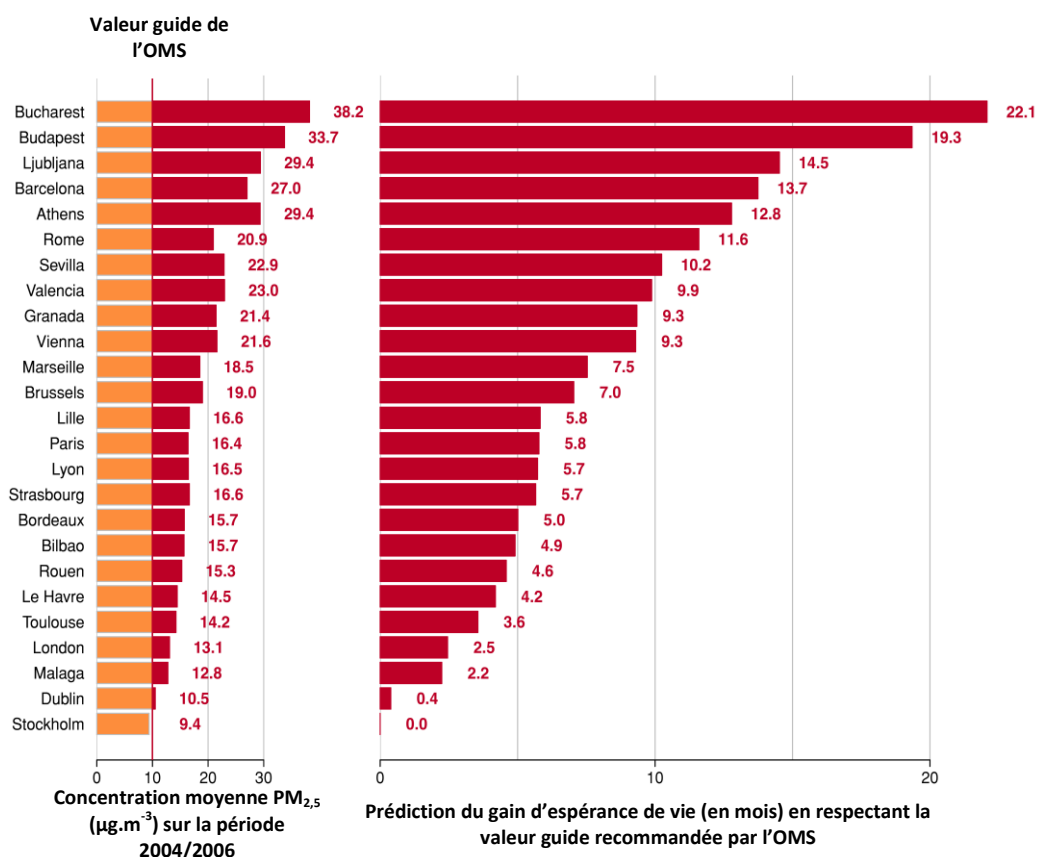


Figure I. 5. Prédiction du gain moyen d'espérance de vie (en mois) pour les personnes de 30 ans et plus dans 25 grandes villes européennes pour une diminution du niveau annuel moyen de  $PM_{2,5}$  à  $10 \mu g \cdot m^{-3}$  (valeur guide recommandée par l'OMS) (Pascal et Medina, 2012)

## I. 2. 2. Origines et sources de l'aérosol atmosphérique

Les aérosols atmosphériques sont souvent judicieusement classés suivant leur mode de formation (**Laj et Sellegri, 2003**). Ainsi, deux catégories d'aérosols peuvent être définies :

- ✓ Les aérosols d'origine primaire sont émis et introduits directement dans l'atmosphère sous forme solide ou liquide.
- ✓ Les aérosols d'origine secondaire sont formés in situ dans l'atmosphère par la condensation de substances gazeuses dont la pression de vapeur saturante est suffisamment basse pour que le composé soit également présent sous forme condensée. On parle alors de processus de conversion gaz-particules. Le partage des espèces semi-volatiles entre les phases gazeuse et particulaire ainsi que les paramètres physico-chimiques qui régissent ces équilibres (température, humidité, pression, ...) sont des paramètres primordiaux dans la formation des aérosols d'origine secondaire.

Les sources des aérosols atmosphériques sont aussi nombreuses que variées et peuvent être classées suivant leur caractère naturel ou anthropique.

- **Sources naturelles :**

- ✓ **Origine marine :** Les particules de sels de mer sont émises par l'écume des vagues par action éolienne et par l'éclatement de bulles d'air contenues dans l'écume à la surface de l'eau. Ces particules sont appelées embruns marins. La composition chimique de cet aérosol est donc proche de celle de l'eau de mer. Il est ainsi composé essentiellement de chlorure et de sodium, mais aussi de grandes quantités de nitrates et de sulfates. L'origine marine est la source principale d'aérosols naturels (**Bliefert et Perraud, 2001 ; White, 2008**) et la plupart des aérosols d'origine marine sont primaires. Cependant, des précurseurs gazeux tels que le sulfure de diméthyle ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$  ou DMS) sont également émis en forte quantité par le phytoplancton, puis oxydés dans l'atmosphère en différents composés soufrés (**Yang et al., 2011**). Parmi ces composés, l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a la capacité de former de nouvelles particules dites « secondaires » qui ont un impact important sur la chimie atmosphérique et le climat.
- ✓ **Origine volcanique :** Les éruptions volcaniques sont une source naturelle importante d'aérosols primaires et secondaires. En effet, elles injectent de grandes quantités de gaz et d'aérosols dans l'atmosphère. Une quantité importante d'aérosols sulfatés, provenant de la conversion de  $\text{SO}_2$  gazeux émis en abondance par les volcans, peuvent être formés lors d'une

éruption volcanique. Les métaux (Aluminium, Silice, Fer, Cuivre, Zinc, ...) représentent également une part non négligeable de la composition chimique de ces aérosols. Contrairement aux autres sources, les panaches de fumées des éruptions volcaniques peuvent atteindre la haute atmosphère (stratosphère) et ainsi avoir des temps de résidence beaucoup plus long. Ces particules stratosphériques ont des impacts importants sur le climat. Par exemple, l'éruption du Mont Pinatubo aux Philippines en 1991 entraîna un refroidissement général de 0,6°C de moyenne pendant deux à trois ans. Plus récemment, l'éruption de l'Eyjafjöll en Islande (2010) a eu des impacts économiques très importants en perturbant le trafic aérien en Europe.

- ✓ Origine terrigène : Les sols sont soumis à l'érosion éolienne, entraînant l'émission de particules principalement minérales. Ces particules sont essentiellement constituées d'oxydes métalliques (fer, manganèse) et d'aluminosilicates (oxydes d'aluminium et de silicium). Leur composition minéralogique varie d'une région à l'autre. Elles peuvent être transportées sur de très longues distances. La principale source mondiale de poussières minérales atmosphériques est le désert du Sahara, qui produit annuellement la moitié des particules d'origine terrigène (**Karanasiou et al., 2012 ; Calvo et al., 2013**). Son influence est particulièrement marquée en Amérique et en Europe. De nombreuses autres régions du monde représentent une source importante de poussières minérales telles que les déserts de la péninsule arabique, d'Oman et de Gobi mais également le lac Eyre et le grand bassin artésien en Australie.
- ✓ Origine biogénique : Les aérosols biogéniques, émis par la biosphère, peuvent être des pollens, des moisissures, des bactéries, des virus, des débris de végétaux... Les composés organiques volatils émis par la biosphère tels que l'isoprène, les monoterpènes sont des précurseurs importants d'aérosols organiques secondaires (AOS) (**paragraphe I. 2. 5**). Il est estimé que l'oxydation des composés organiques volatils d'origine biogénique (COVB) représentent la plus importante source mondiale d'AOS, comprise entre 12 et 70 Tg.an<sup>-1</sup> (**Hallquist et al., 2009**). Les feux de forêts émettent également de nombreuses particules primaires et secondaires dans l'atmosphère.

- **Sources anthropiques :**

Les sources d'aérosols anthropiques sont très variées. Les principales activités impliquées sont le trafic automobile, maritime et aérien, les activités industrielles, la combustion de charbon, la combustion de biomasse pour le chauffage, les feux de forêts, l'agriculture, l'incinération de déchets



(Calvo et al., 2013)... La cuisson d'aliments et le tabac sont également des sources de particules non négligeables en particulier pour la qualité de l'air intérieur. Ces particules d'origine anthropique sont essentiellement carbonées et fines, mais certaines émises, par exemple, par l'abrasion des pneus ou encore par certaines industries (cimenteries, ...) peuvent être plus grossières.

Un bilan massique de l'importance de chaque source sur les populations d'aérosols est présenté dans le **tableau I. 2.**

Origine de la source	Sources	Intensité (Mt.an <sup>-1</sup> )	
		Estimation moyenne	Estimation min et max
NATURELLES			
90 %	Primaires		
	Poussière minérales	1500	1000-3000
	Sels de mer	1300	1000-10000
	Cendres volcaniques	33	4-10000
	Débris biologiques	50	26-80
	Secondaires		
	Sulfates biogéniques	90	80-150
	Sulfates Volcaniques	12	5-60
	AOS	55	40-200
	Nitrates	22	15-50
TOTAL		3060	2170-23540
ANTHROPIQUES			
10 %	Primaires		
	Suies	20	5-20
	Poussières industrielles	100	40-130
	Secondaires		
	Feux de végétation	80	60-160
	Sulfates anthropiques	140	120-250
	Nitrates anthropiques	36	25-65
	Aérosols organiques	10	5-52
TOTAL		390	300-710

**Tableau I. 2. Quantité de particules émises dans l'atmosphère en Mt/an d'après Laj et Sellegri (2003)**

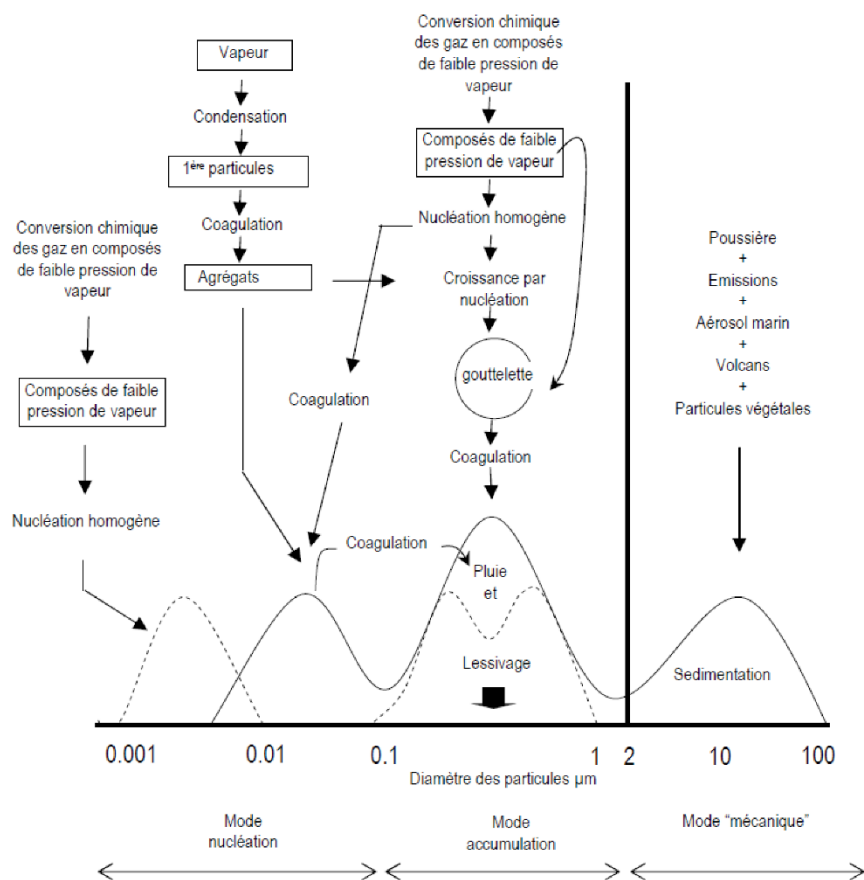
### I. 2. 3. Distribution granulométrique, temps de vie et dépôt

Les modes de formation des particules ont une influence sur leur taille et donc sur leurs propriétés physiques. Leur diamètre s'étend sur une gamme allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres. Ainsi, en fonction de leurs sources et de leur nature, les particules atmosphériques peuvent être séparées en trois classes de taille (**Figure I. 6**).

- ✓ Les particules ultrafines (mode de nucléation) proviennent directement de la conversion gaz-particules. Leur temps de vie atmosphérique est très limité. La coagulation et la

condensation de gaz à la surface de ces particules permettent à celles-ci d'atteindre des diamètres de plusieurs nanomètres et sont ainsi appelées « noyaux d'Aitken ».

- ✓ Le mode d'accumulation (diamètre compris entre 0,1 et 2,5  $\mu\text{m}$ ) est relatif à la coagulation et à l'agglomération des « noyaux d'Aitken ». Les particules du mode « accumulation » peuvent également être le résultat de la condensation d'espèces gazeuses par nucléation hétérogène.
- ✓ Les particules « grossières » sont principalement émises directement dans l'atmosphère lors de processus mécaniques. Leur diamètre est généralement supérieur à 2,5  $\mu\text{m}$ . La principale voie d'élimination de ces particules est la sédimentation.



**Figure I. 6. Processus de formation et d'évolution des aérosols dans l'atmosphère (d'après Finlayson-Pitts et Pitts, 2000)**

Outre leurs propriétés et leurs impacts sur le climat et la santé, la taille des particules va influencer en tout premier lieu leur temps de résidence dans l'atmosphère. Les particules peuvent être éliminées de l'atmosphère par dépôt sec (sédimentation à la surface de la Terre par gravitation) ou dépôt humide (incorporation dans des gouttelettes de nuage ou lors des précipitations). Les aérosols,

en fonction de leur taille, peuvent ainsi résider dans l'atmosphère de quelques minutes pour les particules les plus grosses à quelques jours, voire plusieurs semaines pour les particules les plus fines qui peuvent être transportées et ainsi parcourir de très grandes distances (plusieurs milliers de kilomètres).

#### I. 2. 4. Une composition chimique complexe

Les particules atmosphériques sont généralement classées selon leur composition en deux grandes « catégories » chimiques : inorganique et organique. Dans la plupart des cas, les deux fractions inorganique et organique coexistent dans l'aérosol. La composition chimique des aérosols dépend à la fois de la nature et de la proximité des sources, mais également des transformations que les particules subissent au cours du transport atmosphérique. Comme le présente la **figure I. 7**, la composition chimique des particules submicroniques déterminées par spectrométrie de masse à aérosols (AMS) est très variable en fonction du site de prélèvements mais aussi de la saisonnalité (**Zhang et al., 2007**). La part organique est non négligeable et sa proportion est souvent supérieure à 50%. Selon les sources d'émission, les conditions météorologiques et la distribution granulométrique des aérosols, l'abondance des différents composés chimiques peut varier de plusieurs ordres de grandeur (**Fuzzi et al., 2006**)

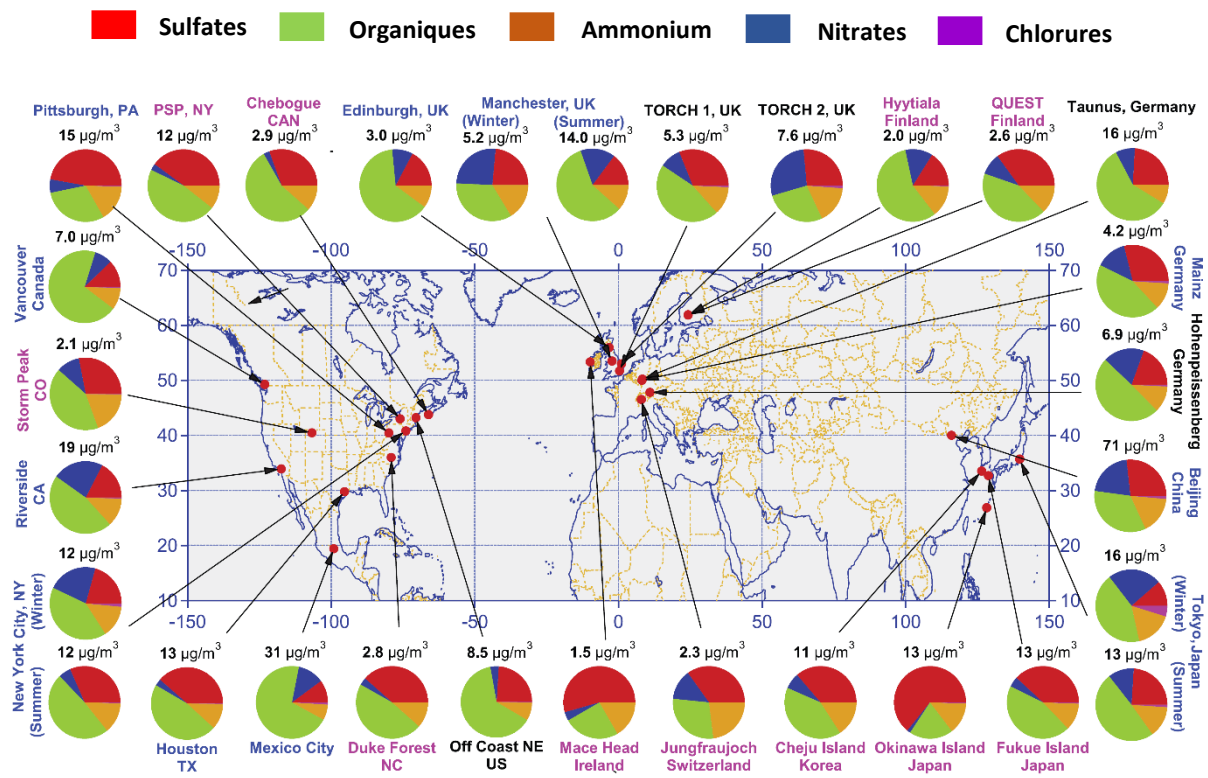


Figure I. 7. Compositions de l'aérosol submicronique ( $PM_{1}$ ) par AMS dans l'hémisphère nord (Zhang et al., 2007)

#### **I. 2. 4. a. La fraction inorganique**

En règle générale, la fraction inorganique de l'aérosol atmosphérique représente entre 30 et 70 % de la masse sèche de l'aérosol (**Delmas et al., 2005**). Les sulfates, les nitrates et l'ammonium sont les principaux constituants de cette fraction inorganique (**Monks et al., 2009 ; Zhang et al., 2007 ; Delmas et al., 2005**). Ces composés sont formés par réaction chimique dans l'atmosphère suivie de processus de condensation de ces produits. D'autres espèces ioniques sont présentes telles que les chlorures, le sodium, le potassium... Ces ions représentent souvent une part importante de l'aérosol d'origine marine (appelé « sea spray »). Les poussières terrigènes principalement minérales « mineral dust » sont principalement composées d'éléments tels que le silicium, l'aluminium, le calcium, le fer, le manganèse majoritairement sous forme d'oxydes. La fraction inorganique des particules anthropiques est constituée en grande partie de sulfate d'ammonium ou de nitrate d'ammonium, majoritairement issus de processus secondaires mettant en jeu l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et les  $\text{NO}_x$ .

#### **I. 2. 4. b. La fraction carbonée**

La **figure I. 7** montre que la fraction organique représente une fraction significative de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique submicronique. Si de nos jours la fraction inorganique est bien décrite, la fraction organique, composée de plusieurs milliers de molécules différentes, pose beaucoup plus de difficultés expérimentales pour sa caractérisation. Malgré de nombreux progrès techniques dans l'identification de la composante organique au cours de ces dernières années, une grande proportion de cette fraction n'est toujours pas identifiée à l'échelle moléculaire. Or, la fraction organique de l'aérosol est susceptible de participer aux différents impacts, encore mal évalués, des particules dans l'atmosphère, notamment sur la qualité de l'air, la réactivité chimique des particules et le transport des espèces atmosphériques, le bilan des photo-oxydants, la santé et le climat. La diversité des sources d'aérosol organique primaire (AOP) et des précurseurs d'aérosol organique secondaire (AOS) explique que la fraction organique de l'aérosol possède une composition chimique extrêmement complexe. Elle recouvre un large panel d'espèces aux propriétés variées en termes de masse moléculaire, de fonctionnalité, de polarité ou de solubilité. De plus, la fraction organique de l'aérosol évolue au cours de son devenir ou vieillissement dans l'atmosphère, en particulier sous l'effet des oxydants et de l'irradiation solaire.

La fraction carbonée se divise généralement en deux composantes : le carbone élémentaire (EC) et le carbone organique (OC).

- ✓ **Le carbone élémentaire** : appelé également « black carbon » (ou BC), il est essentiellement composé d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Il constitue une part très importante des particules de suies et est principalement d'origine anthropique (combustion de carburant fossile, de biomasse, ...). Il est chimiquement inerte mais peut néanmoins avoir des impacts environnementaux non négligeables, en lien avec ses propriétés optiques, de réactivité de surface, ...
- ✓ **Le carbone organique** : les sources des aérosols organiques sont principalement liées à des processus de combustion, des processus biologiques et des conversions gaz-particule. En effet, le carbone organique est souvent formé par réaction hétérogène des composés chimiques présents dans l'atmosphère. Plusieurs familles de composés constituant cette fraction organique ont été identifiées (**Bliefert et Perraud, 2001**), telles les alcanes cycliques et linéaires, les acides alcanoïques et dicarboxyliques, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures aromatiques polycycliques... La caractérisation chimique de l'aérosol est un problème complexe. En effet, la fraction organique de l'aérosol est constituée de centaines, voire de milliers de composés dont les structures, les tailles, les polarités et autres caractéristiques physico-chimiques sont différentes (**Hallquist et al., 2009**).

Récemment, la mise en évidence de macro-molécules de haut poids moléculaire appelées aussi « oligomères » (**Surratt et al., 2006 ; Altieri et al., 2009 ; Hamilton et al., 2009 ; Yasmeen et al., 2010 ; Yasmeen et al., 2012 ; Liu et al., 2012 ; Chan et al., 2013**) et d'espèces mixtes organo-soufrées (**Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2008 ; Hallquist et al., 2009 ; Stone et al., 2012 ; Hansen et al., 2014**) montre la complexité de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique non seulement en terme de composition chimique mais également d'évolution de cette composition au cours du devenir des particules et souligne d'autant plus l'importance de mieux caractériser sa fraction organique.

### I. 2. 5. Focus sur l'aérosol organique secondaire

Les aérosols organiques secondaires sont constitués de composés organiques et générés dans l'atmosphère, par des processus physico-chimiques de conversion gaz/particule. Les composés organiques volatils émis dans l'atmosphère par l'homme ou par le milieu naturel sont à l'origine de ces aérosols secondaires. Ces composés peuvent réagir avec les différentes espèces oxydantes présentes dans l'atmosphère telles que l'ozone ( $O_3$ ), le radical hydroxyle (OH) ou le radical nitrate ( $NO_3$ ). Ces réactions sont alors susceptibles de former des composés organiques semi-volatils, possédant une pression de vapeur saturante plus faible que leurs précurseurs, et pouvant donc condenser en phase particulaire (**Finlayson-Pitts et Pitts, 2000**). La production annuelle d'AOS par oxydation des COV d'origine biogénique est estimée entre 2,5 et 44,5 Tg.an<sup>-1</sup> (**Tsigaridis et Kanakidou, 2003**) ou entre 12-70 Tg.an<sup>-1</sup> selon les approches considérées (**Hallquist et al., 2009**). La contribution d'AOS par oxydation de COV anthropiques est beaucoup plus faible et est estimée à 2-12 Tg.an<sup>-1</sup>.

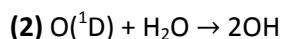
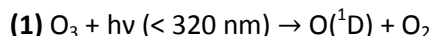
#### I. 2. 5. a. Photochimie et oxydants atmosphériques

##### ✓ Photochimie

Le rayonnement solaire reçu sur la Terre est assimilable à celui émis par un corps noir porté à une température de 6000 K. Cependant, l'atmosphère terrestre joue le rôle de filtre par l'absorption de certaines longueurs d'onde par les molécules qui la composent, en particulier pour les rayonnements de longueurs d'onde inférieurs à 290 nm. Ces rayonnements très énergétiques ne pourront donc pas atteindre la troposphère (**Delmas et al., 2005**). Toutefois, les réactions photochimiques, induites par le rayonnement solaire, jouent un rôle central en chimie de l'atmosphère puisqu'elles représentent la principale source de radicaux dans la troposphère et permettent ainsi d'initier de nombreuses transformations en phases gazeuse et particulaire. La formation, par exemple, du radical hydroxyle OH ou celle de l'ozone troposphérique est régie par des réactions photochimiques. Ces composés sont responsables de la plupart des réactions de dégradation des COV dans l'atmosphère et ainsi de la formation d'AOS.

✓ Formation du radical hydroxyle OH :

Le radical hydroxyle, appelé « nettoyeur de l'atmosphère » est le principal oxydant dans la troposphère responsable de la dégradation de la plupart des polluants atmosphériques. Il provient principalement de la photolyse de l'ozone (**Finlayson-Pitts et Pitts., 1997 ; Atkinson et Arey, 2003**) selon:

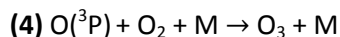
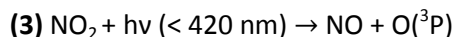


L'ozone est dissocié par les rayonnements solaires de longueur d'onde inférieure à 320 nm en dioxygène et en oxygène atomique  $\text{O}(^1\text{D})$ . L'oxygène atomique réagit par la suite avec l'eau contenue dans l'atmosphère pour former le radical hydroxyle. D'autres sources de radicaux OH existent, en particulier dans une atmosphère polluée comme la photolyse de l'acide nitreux (HONO), la photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ou la photolyse du formaldéhyde. L'oxydation des composés organiques volatils est également susceptible de contribuer à la formation de radicaux hydroxyles (**Delmas et al., 2005**).

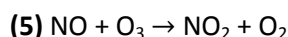
La concentration de ces radicaux est ainsi dépendante de l'irradiation solaire, de la température, des concentrations en  $\text{H}_2\text{O}$ , en  $\text{O}_3$ , en  $\text{NO}_x$ , mais aussi des concentrations en CO et  $\text{CH}_4$  (principales voies de destruction du radical OH dans l'atmosphère). Compte tenu des constantes cinétiques de ces différentes réactions, le temps de vie photochimique pour OH est d'environ 1 seconde et sa concentration photostationnaire à l'équilibre est de l'ordre de  $10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$  (**Atkinson et Arey., 2003**).

✓ Formation de l'ozone troposphérique :

La voie de formation de l'ozone dans la troposphère est la photolyse du dioxyde d'azote qui produit un atome d'oxygène dans son état fondamental  $\text{O}(^3\text{P})$ . Cet atome réagit ensuite avec une molécule de dioxygène pour former de l'ozone (**Finlayson-Pitts et Pitts., 1997**) :

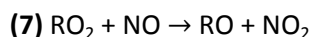
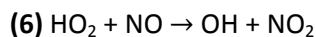


Une réaction entre le monoxyde d'azote et l'ozone régénère par la suite  $\text{NO}_2$  :



Il existe ainsi un équilibre photostationnaire entre  $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$ , régi par le cycle de Leighton. La concentration d'ozone de fond devrait donc être plus ou moins stationnaire, or celle-ci ne cesse d'augmenter depuis le début de l'ère industrielle. Il existe une autre voie réactionnelle faisant

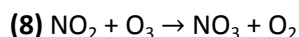
intervenir des radicaux comme les radicaux peroxy  $\text{RO}_2$  et  $\text{HO}_2$ , très réactifs et issus de l'oxydation des COV et qui perturbent ce cycle (**Finlayson-Pitts et Pitts, 1997**). NO est alors converti en  $\text{NO}_2$  sans consommer d'ozone, ces différentes réactions conduisent ainsi à une accumulation nette d'ozone dans la troposphère :



Les concentrations d'ozone en atmosphère de fond sont de l'ordre de 10 à 40 ppb, et peuvent atteindre plusieurs centaines de ppb dans les zones polluées lors d'épisode de pollution de type « smog photochimique ».

✓ Formation du radical nitrate :

Contrairement aux deux précédents oxydants, qui sont majoritairement des oxydants diurnes, le radical nitrate est présent à des concentrations plus élevées. Formé durant la nuit par l'oxydation de  $\text{NO}_2$  par l' $\text{O}_3$ , le radical nitrate se photolyse très rapidement en journée sous les rayonnements solaires et sa durée de vie est de l'ordre de 5 secondes (**Atkinson et Arey, 2003**). Ces radicaux sont responsables de nombreuses voies de réactions des COV la nuit.



La connaissance des voies de réactions des COV en phase gazeuse par ces différents oxydants, à l'origine des composés semi-volatils susceptibles de condenser, est essentielle dans l'approche des processus de formation et d'évolution de l'AOS. Ce chapitre tente de mettre en évidence les principaux chemins réactionnels d'intérêt en se basant principalement sur les synthèses bibliographiques proposées par Atkinson et Arew (**2003**), Kroll et Seinfeld (**2008**), Hallquist et al. (**2009**) et Ziemann et Atkinson (**2012**).

#### **I. 2. 5. b. Les réactions d'oxydation atmosphérique des COV en phase gazeuse**

La structure des COV dans l'atmosphère est le premier paramètre influant sur leur réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques : le radical OH, l'ozone troposphérique, le radical nitrate et dans une moindre mesure pour certains environnements spécifiques (marins, pollution anthropique) le radical



Cl ou Br. Ainsi, les alcanes ou les composés aromatiques vont principalement réagir avec le radical OH le jour ou le radical NO<sub>3</sub> en situation nocturne. Les alcènes vont pouvoir réagir aussi avec ces deux radicaux mais également de façon significative avec l’ozone. L’oxydation des COV va conduire à la formation de composés fonctionnalisés dont certains auront une plus faible volatilité et vont ainsi pouvoir condenser conduisant à la formation d’AOS (**Kroll et Seinfeld, 2008**). Le **tableau I. 3** présente la variation de la pression de vapeur saturante induite par l’ajout de différentes fonctions sur un composé.

Groupement fonctionnel	Structure	Variation de la pression de vapeur saturante (298 K) <sup>a</sup>
Groupement carboné	-CH <sub>2</sub> , ...	0,35
Cétone	-C(O)-	0,1
Aldéhyde	-C(O)H	0,085
Nitrate	-ONO <sub>2</sub>	6,8 x 10 <sup>-3</sup>
Hydroxyle	-OH	5,7 x 10 <sup>-3</sup>
Peroxyacide	-C(O)OOH	3,2 x 10 <sup>-3</sup>
Acyle peroxyxynitrate	-C(O)OONO <sub>2</sub>	2,7 x 10 <sup>-3</sup>
Hydroperoxy	-OOH	2,5 x 10 <sup>-3</sup>
Acide carboxylique	-C(O)OH	3,1 x 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> Facteur multiplicatif

**Tableau I. 3. Variation de la pression de vapeur saturante d'une espèce organique par addition d'un groupement fonctionnel (Pankow et Ashet, 2008)**

La première étape de formation de l’AOS est l’oxydation en phase gazeuse de composés volatils. Celle-ci se décompose elle-même en plusieurs étapes élémentaires illustrées sur les **figures I. 8, I. 9 et I.10 (Atkinson et Arew, 2003 ; Kroll et Seinfeld, 2008 ; Hallquist et al., 2009)** :

- ✓ Initiation par réaction d’addition ou arrachement par les différents oxydants atmosphériques. L’oxydation par les radicaux OH et NO<sub>3</sub> opèrent selon deux voies en compétition : l’arrachement d’un atome hydrogène ou addition sur une double liaison tandis que l’ozone initie principalement sa réaction par addition sur une double liaison (**Kroll et Seinfeld, 2008**). Les réactions d’initiation par le radical OH ou NO<sub>3</sub> conduisent à la formation d’un radical (alkyl, alcy, aryl, ...) qui en présence d’oxygène O<sub>2</sub> évolue instantanément en radical peroxy RO<sub>2</sub> (**Figure I. 8**). L’oxydation par ozonolyse mène à la formation d’un

ozonide primaire instable. Celui-ci évolue vers un intermédiaire bi-radicalaire, appelé bi-radical de Criegee qui peut se décomposer et former un radical alkyle puis peroxyde ou être stabilisé.

- ✓ Le radical alkylperoxy ( $\text{RO}_2$ ) joue un rôle central dans la formation de composés de plus faible volatilité. Il évolue principalement vers la formation d'un radical alkoxy  $\text{RO}$  par réaction avec  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_3$  ou avec un autre radical  $\text{RO}_2$ . Les différentes voies d'évolution du radical alkoxy seront discutées par la suite. Le radical  $\text{RO}_2$  peut néanmoins évoluer vers des produits d'oxydation de faible volatilité, qui vont se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire et ainsi contribuer à la formation d'AOS, tel que des peroxyxynitrates, des nitrates organiques, des alcools, des hydroperoxydes ou encore des composés carbonylés (Figure I. 8).

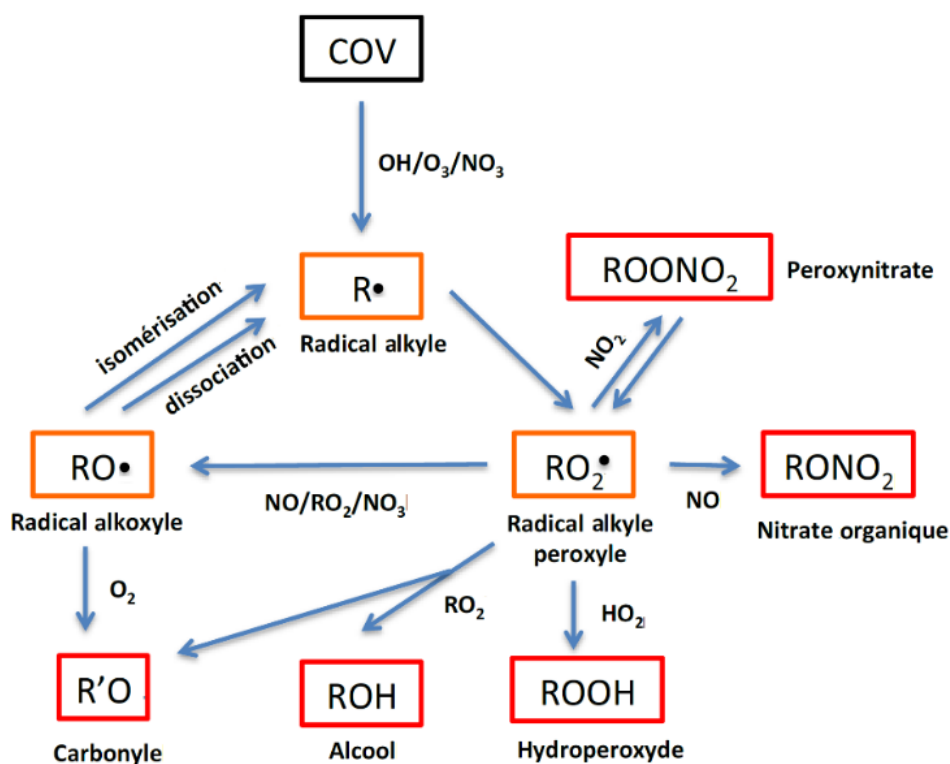


Figure I. 8. Schéma simplifié d'oxydation en phase gazeuse d'un composé organique (d'après Kroll et Seinfeld, 2008)

- ✓ Il existe trois voies d'évolution possible pour le radical alkoxy  $\text{RO}$  présentées dans la **figure I. 9** (Atkinson, 2007 ; Kroll et Seinfeld, 2008). La dissociation peut conduire, par exemple, à la formation d'un composé carbonylé et d'un radical alkyle, dont la réactivité se poursuit selon le schéma vu précédemment (Figure I. 8). L'isomérisation, résultant de la migration interne de type 1,5 d'un atome d'hydrogène, conduit à la formation d'un radical alkyl. Cette réaction

est possible seulement dans le cas de la présence d'un hydrogène en position  $\delta$ . Enfin, une réaction avec l'oxygène mène à la formation d'un carbonyle et d'un radical hydroperoxyyle (**Kroll et Seinfeld, 2008**). La structure du composé initial considéré influence directement les différentes voies d'évolution du radical RO. Les constantes de vitesse ainsi que les rapports de branchement seront ainsi très variables (**Atkinson, 2007**). La dissociation entraîne la formation de composés de plus faible poids moléculaire et de ce fait cette réaction est considérée comme négligeable dans la formation d'AOS. Au contraire, l'isomérisation, favorisée pour des composés à longues chaînes carbonées ou cycliques, conduit à la formation de composés polyfonctionnalisés. La réaction du radical RO avec  $O_2$  est alors généralement trop lente pour être compétitive face aux deux autres voies. Cependant, lorsque les processus d'isomérisation et de dissociation ne sont pas envisageables, la réaction avec le dioxygène est prépondérante et peut conduire à la formation de produits semi-volatils.

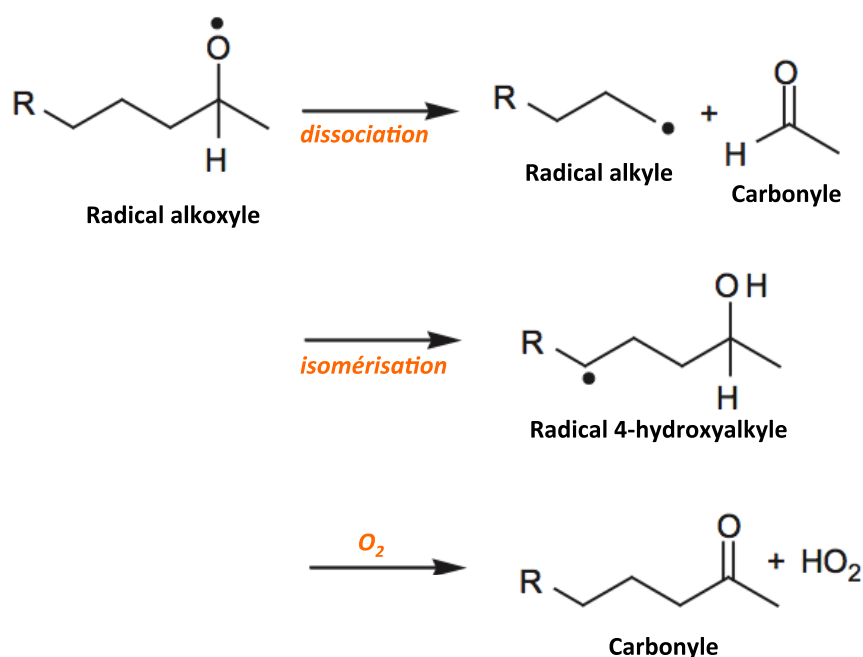


Figure I. 9. Voies d'évolution d'un radical alkoxy (Kroll et Seinfeld, 2008)

- ✓ L'ozonolyse est initiée par addition d'une molécule d'ozone sur une double liaison pour former un ozonide primaire instable. Celui-ci évolue rapidement pour former des composés carbonylés et un bi-radical de Criegee. Ce dernier peut se stabiliser par collision avec une molécule d'eau ou d'autres composés oxygénés conduisant à des composés de type  $\alpha$ -

hydroxyhydroperoxyde dans le cas de réaction avec  $\text{H}_2\text{O}$  ou de type ozonide secondaire dans le cas de réaction avec un composé carbonyle (**Kroll et Seinfeld, 2008**). L'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène (**Figure I. 10**) met en évidence ces différentes voies d'évolution et la complexité des schémas réactionnels conduisant à la formation de molécules de plus faible volatilité qui vont contribuer à la formation de l'AOS.

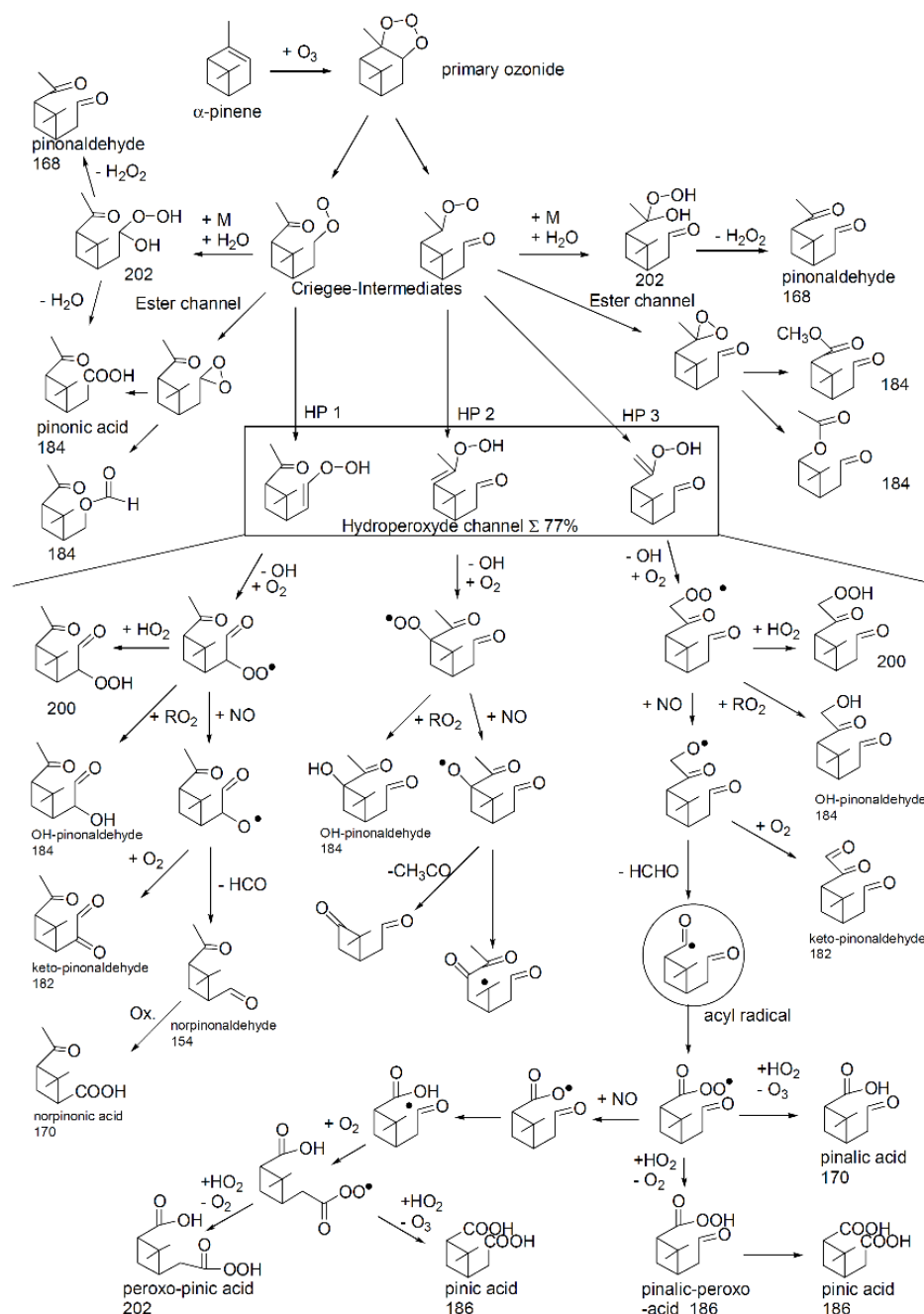


Figure I. 10. Mécanismes chimiques décrivant la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec l'ozone (Winterhalter et al., 2003)

### I. 2. 5. c. Transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire

Les différents composés semi-volatils formés vont subir des processus physiques tels que la nucléation et la condensation et jouer un rôle majeur dans la formation des AOS. Les différents processus de transfert gaz-particule mis en jeu dans la formation de l'AOS sont présentés **figure I. 11**.

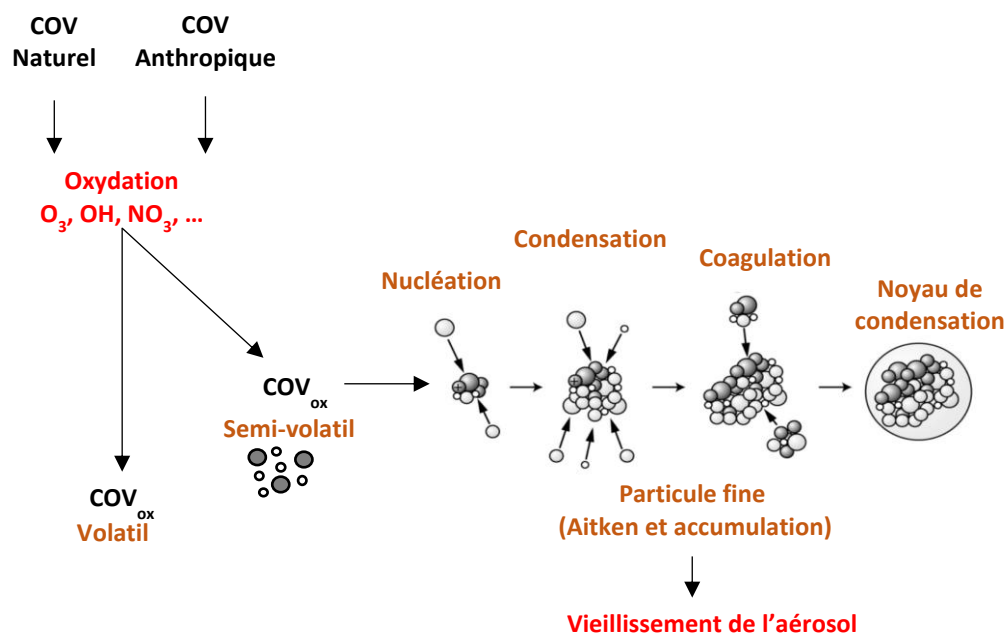
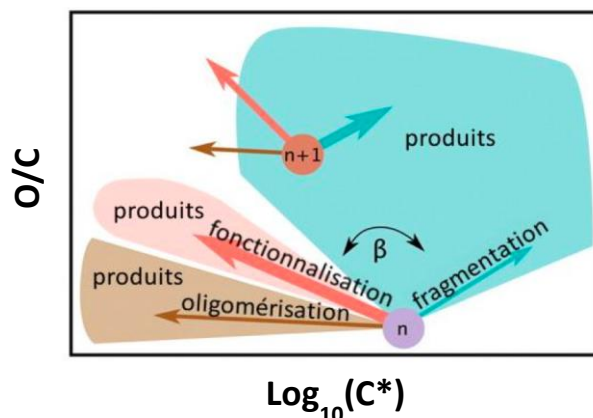


Figure I. 11. Schéma de formation de l'AOS (adapté de Delmas et al., 2005)

Les produits d'oxydation de première génération possèdent des pressions de vapeur saturante qui peuvent varier sur plusieurs ordres de grandeur et sont donc susceptibles d'être présents à la fois en phase gazeuse ou en phase particulaire. Les composés organiques oxydés les plus volatils peuvent réagir à leur tour et contribuer à la formation d'AOS. Par exemple, Ng et al. (2006), montre que la masse d'AOS continue de croître tandis que la totalité du précurseur gazeux est consommé et ceci en particulier pour les précurseurs qui possèdent plusieurs sites réactifs comme par exemple le limonène qui porte deux doubles liaisons. Cette observation met en évidence que la réactivité des produits d'oxydation participe également à l'augmentation de la masse d'AOS. Cependant, il est maintenant reconnu que la réactivité peut être multiphasique et de nombreux processus d'évolution de la phase particulaire ont lieu.

L'évolution de la composition chimique de l'AOS par des processus oxydatifs ou non en phase condensée est nommée vieillissement de l'AOS. Jimenez et al. (2009) proposent que la composition

chimique de l'AOS évolue généralement selon trois mécanismes : la fonctionnalisation, la fragmentation et l'oligomérisation (ou accréation), représentés dans la **figure I. 12** dans un espace à deux dimensions en fonction du rapport atomique O/C, indiquant, le degré d'oxydation des composés organiques considérés et de leur concentration critique ( $C^*$ ) de saturation, directement dépendante de la pression de vapeur saturante.



**Figure I. 12.** Représentation des trois types de réaction pour l'espèce de génération « n » (Jimenez et al., 2009)

La fragmentation correspond à la scission d'une liaison C-C, entraînant la formation de deux composés organiques. Ainsi, généralement, ce processus conduit à la formation de composés de plus grande volatilité ne participant pas à la formation d'AOS ou à une part de re-volatilisation. La fonctionnalisation correspond à la réaction des différents composés organiques avec les oxydants atmosphériques. Elle consiste en l'ajout de groupements fonctionnels sur le squelette carboné du composé et conduit à la formation de produits de plus faible volatilité. Enfin, les processus d'oligomérisation ou accréation sont des processus non-oxydatifs qui résultent de l'addition de deux ou plusieurs composés (Kroll et Seinfeld, 2008 ; Hallquist et al., 2009 ; Chacon-Madrid et Donahue, 2011). Ce processus conduit très rapidement à la formation de composés de très haut poids moléculaire au sein de l'aérosol atmosphérique. La **figure I. 13** présente différentes réactions possibles dans le processus d'oligomérisation en phase condensée. De très nombreuses incertitudes subsistent, cependant, sur ces différentes voies d'évolution de l'AOS et leur occurrence dans les conditions atmosphériques. Parmi ces différentes réactions, la formation d'organosulfates a été mise en évidence lors de nombreuses études en laboratoire et lors de campagnes de prélèvements sur le terrain (Iinuma et al., 2007a ; Iinuma et al., 2007b ; Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2010 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Gomez-Gonzalez et al., 2012 ; Stone et al., 2012 ; Iinuma et al., 2013 ; Hansen et al., 2014 ; Ma et al., 2014).

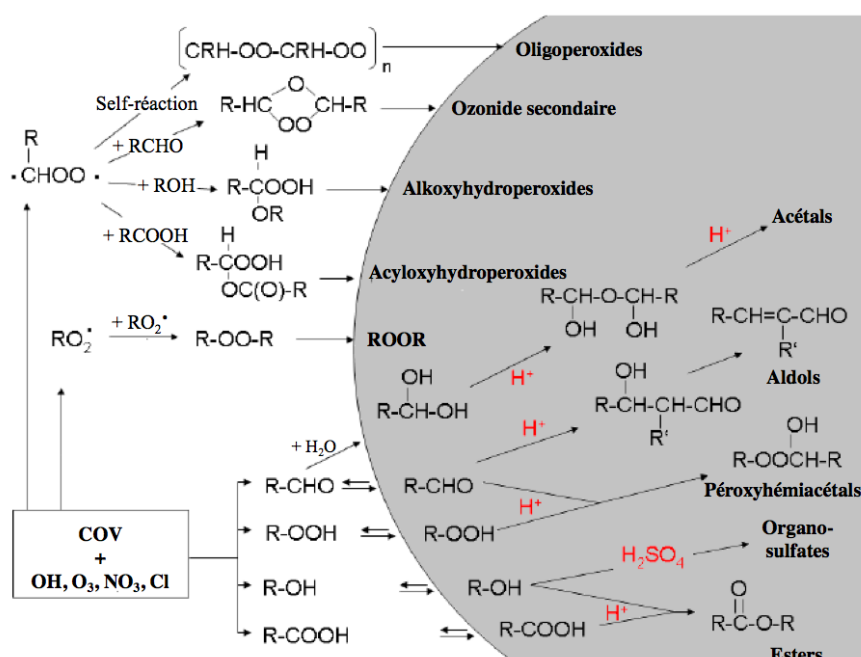


Figure I. 13. Principales réactions d'oligomérisation en phase condensée (Hallquist et al., 2009)

La formation d'AOS est généralement évaluée par le rendement de formation  $\gamma$  qui est une grandeur macroscopique représentant le rapport entre la masse d'aérosols formés sur la masse de précurseurs gazeux ayant réagi (Odum et al., 1996). De nombreux paramètres peuvent influencer la formation d'AOS en ayant un rôle sur les mécanismes d'oxydation des précurseurs gazeux ou ceux du transfert gaz-particules. La température est bien évidemment un paramètre majeur puisqu'elle va jouer un rôle primordial dans la répartition gaz/particule des différents produits formés (Jonsson et al., 2008). Les oxydes d'azote, de par leur implication dans les mécanismes d'oxydation en phase gazeuse vont également favoriser certaines voies réactionnelles (Kroll et Seinfeld, 2008). De même, l'eau présente en grandes quantités dans l'atmosphère impacte les mécanismes réactionnels mais aussi la composition chimique et les propriétés des particules atmosphériques. L'humidité relative a, ainsi, un impact majeur sur les rendements de formation d'AOS (Jonsson et al., 2008 ; Hallquist et al., 2009). L'eau permet par exemple l'activation de nouvelles voies réactionnelles telles que l'hydrolyse de certains composés fonctionnalisés. L'acidité des particules joue également un rôle primordial dans les mécanismes de formation de l'AOS et les rendements sont fortement influencés en présence d'acide sulfurique (Surratt et al., 2007 ; Hallquist et al., 2009 ; Iinuma et al., 2009). L'augmentation de l'acidité des particules permettrait une oligomérisation rapide des précurseurs organiques expliquant les taux élevés de formation d'AOS (Kleindienst et al., 2006 ; Surratt et al., 2007 ; Hallquist et al., 2009 ; Zhang et al., 2012b). De plus, de nombreuses études ont démontré que les mécanismes de formation d'organosulfates sont pour la plupart catalysés en milieu acide (Surratt et

al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Hallquist et al., 2009 ; Lal et al., 2012 ; Zhang et al., 2014).

## I. 2. 6. Limites et Incertitudes

Comme présenté dans les parties précédentes, l'aérosol atmosphérique est souvent classé selon des catégories bien définies : leur origine primaire ou secondaire, leurs sources naturelles ou anthropiques ou encore leur nature organique ou inorganique. Cependant, en réalité, un aérosol est la résultante d'un mélange complexe de particules de sources anthropique et naturelle, composées d'une fraction organique et inorganique et émises par des processus primaires ou d'origine secondaire. Ce mélange peut être externe (aérosols de natures différentes qui cohabitent dans l'atmosphère) ou interne où chaque aérosol est composé d'espèces chimiques de natures et d'origines différentes. Le devenir atmosphérique de l'aérosol engendre des modifications de ses différentes fractions qui montrent que ces classifications sont arbitraires et finalement peuvent limiter notre description et compréhension de l'aérosol atmosphérique dans sa complexité. En effet, la matière organique particulaire d'origine primaire est susceptible de réagir dans l'atmosphère et de prendre ainsi un caractère secondaire. Les espèces semi-volatiles présentes dans les particules sont constamment redistribuées, indépendamment de leur origine, entre les phases gazeuse et particulaire rendant aussi difficile la distinction entre primaire et secondaire. Les réactions chimiques entre composés émis naturellement ou par les activités anthropiques montrent également les limites de ces classifications, en particulier au cours du vieillissement atmosphérique.

Il paraît ainsi indispensable de considérer la composition chimique de l'aérosol dans sa globalité, au-delà des limites « historiques » en partie liées à l'existence de communautés scientifiques distincts et utilisant des outils différents. La description macroscopique de l'aérosol permet d'une certaine façon de dépasser ces limites, par exemple en utilisant le rapport O/C (Zhang et al., 2005). Mais, il reste indispensable d'améliorer nos connaissances des mécanismes chimiques décrivant l'aérosol organique et plus généralement le transfert du carbone organique vers la phase particulaire. À terme, une compréhension à l'échelle moléculaire de ces processus permettra de mieux évaluer l'impact des aérosols sur le système climatique, la chimie multiphasique ou la santé et l'Environnement. En effet, malgré les nombreux progrès des modèles ces dernières années, il existe encore des écarts importants entre l'AOS mesuré sur le terrain et l'AOS modélisé (Volkamer et al., 2006 ; Kroll et Seinfeld, 2008 ; Hallquist et al., 2009 ; Hodzic et al., 2010 ; Barsanti et al., 2013) montrant la complexité de ces différents processus. La **figure I. 14** qui présente le rapport entre la



masse d'AOS mesurée et la masse d'AOS modélisée est désormais « un classique » pour montrer que de nombreux processus ne sont pas pris en compte par les modèles.

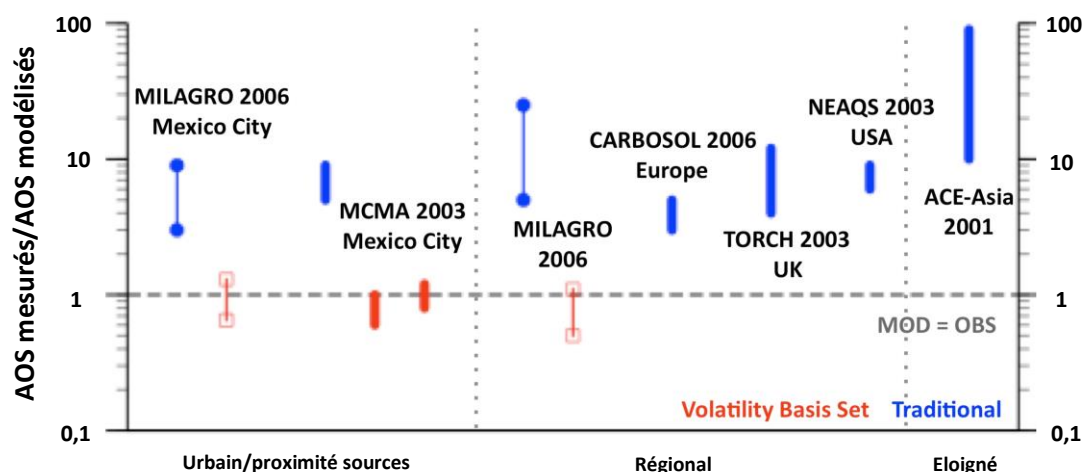


Figure I. 14. Rapport entre la masse d'AOS mesurée et modélisée suivant les modèles Volatility Basis Set (en rouge) et les modèles traditionnels (en bleu) en fonction de l'âge photochimique de l'AOS (Hodzic et al., 2010)

Pour des modèles de chimie-transport traditionnels, l'écart est très important entre la mesure et les sorties des modèles, représentant la quantité d'AOS modélisée. Cet écart augmente avec le vieillissement de la masse d'air, et donc avec l'évolution photochimique des AOS, pouvant atteindre un facteur 100 (Volkamer et al., 2006). L'approche VBS (Volatility Basis Set), bien qu'elle ne repose pas sur une compréhension détaillée des processus atmosphériques, a permis de récents progrès dans la modélisation de l'AOS. Cependant, de nombreux processus importants ne sont toujours pas bien compris et incorporés dans les modèles basés sur les mécanismes chimiques. Notamment, de nombreux précurseurs d'AOS ou encore certains processus multiphasiques, tels que la formation d'organosulfates, ne sont actuellement pas représentées dans les modèles de chimie atmosphérique.

La question de la formation des organosulfates illustre la complexité de l'aérosol atmosphérique ainsi que la nécessité de l'appréhender en dépassant certaines approches utilisées jusqu'à présent. Bien que de nombreux progrès aient été faits récemment dans l'identification de la composition chimique de l'AOS, de nombreuses lacunes subsistent encore dans nos connaissances sur la formation, les propriétés mais aussi l'implication environnementale des organosulfates (Szmigielski, 2013).

### I. 3. La formation d'espèces « mixtes » au sein de l'aérosol atmosphérique : les organosulfates (OS)

#### I. 3. 1. Les organosulfates : généralités et implications atmosphériques

Bien que les connaissances en chimie organique sur la formation d'esters par la réaction entre un alcool et l'acide sulfurique soient depuis longtemps bien documentées (**McMurry et Simanek et al., 2007 ; Szmigielski, 2013**), les organosulfates, de structure  $R-O-SO_3H$ , n'ont été mis en évidence au sein de l'aérosol atmosphérique que récemment. Au cours de ces dernières années, une attention particulière pour les OS a été accordée au sein de la communauté scientifique permettant de déterminer les premiers précurseurs de ces composés, de les décrire au niveau moléculaire mais aussi de proposer les premiers mécanismes réactionnels. En effet, des études récentes ont observé la formation d'organosulfates lors d'études d'oxydation de plusieurs COV en laboratoire en présence de particules modèles acidifiées inorganiques (**Liggio et Li., 2006 ; Iinuma et al., 2007b ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2010 ; Lin et al., 2012 ; Iinuma et al., 2013**). Ces composés ont également été formés lors d'expériences photochimiques en présence d'une source de radical sulfate (**Galloway et al., 2009 ; Nozière et al., 2010 ; Perri et al., 2010**). Les organosulfates sont des composés ubiquistes de l'aérosol ambiant (**Romero et Oehme, 2005 ; Iinuma et al., 2007a ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Hawkins et al., 2010 ; Surratt et al., 2008 ; Surratt et al., 2010 ; Chan et al., 2010 ; Hatch et al., 2011a ; Hatch et al., 2011b ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Olson et al., 2011 ; Iinuma et al., 2013 ; Kundu et al., 2013**) pouvant contribuer entre 5-10 % de masse organique totale de l'aérosol (**Tolocka et Turpin, 2012**) ou encore jusqu'à 14 % de la concentration totale en soufre des  $PM_{2.5}$  (**Lukacs et al., 2009**) et jusqu'à 30 % de la fraction organique des  $PM_{10}$  (**Surratt et al., 2008**). Des composés « connexes » aux organosulfates ont également été observés dans l'aérosol ambiant : les nitrooxy organosulfates (NOS) (**Iinuma et al., 2007a ; Altieri et al., 2009 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Leclair et al., 2012 ; Lin et al., 2013 ; Shalamzari et al., 2013 ; Nguyen et al., 2014b**).

Bien que les organosulfates induisent une réponse biologique minimale, indiquant des effets sur la santé négligeables à court terme (**McDonald et al., 2010**), leur structure chimique hautement oxygénée implique des impacts climatiques importants en modifiant la capacité des aérosols à agir comme noyaux de condensation de nuages. Leur présence dans l'eau des gouttelettes nuageuses (**Pratt et al., 2013**), dans les eaux de pluies (**Altieri et al., 2009**) ou encore dans les eaux de brouillard (**Leclair et al., 2012**) met en avant le caractère polaire des organosulfates et des nitrooxy

organosulfates. Il est donc important de caractériser au mieux ces composés dans l'atmosphère, de déterminer leurs précurseurs mais aussi d'étudier leurs voies de formation.

### **I. 3. 2. Mise en évidence des OS dans l'atmosphère**

#### **I. 3. 2. a. Détection et quantification des OS : approches analytiques**

La présence d'OS dans l'aérosol ambiant a été confirmée par différentes approches analytiques telles que la chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (**Iinuma et al., 2007a ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Surratt et al., 2008 ; Stone et al., 2012 ; Hansen et al., 2014 ; Ma et al., 2014**), la mesure in situ par spectrométrie de masse à temps de vol pour aérosols (ATOFMS) (**Farmer et al., 2009 ; Hatch et al., 2011a, Hatch et al., 2011b**), l'analyse des groupements fonctionnels des molécules par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**Maria et al., 2002 ; Maria et al., 2003 ; Hawkins et al., 2010 ; Schwartz et al., 2010 ; Lal et al., 2012**), l'ionisation par electrospray couplée à la spectrométrie de masse à très haute résolution (ESI-UHRMS) (**Lin et al., 2012**) et la comparaison de la quantité totale de soufre (S) par spectroscopie de fluorescence X avec la quantification des sulfates inorganiques par chromatographie ionique (**Lukács et al., 2009 ; Tolocka et Turpin, 2012**).

De nombreuses techniques d'extraction, de traitement d'échantillon, techniques chromatographiques et modes de détections sont utilisés pour l'analyse de la composition chimique de l'AOS. La complexité de la fraction organique de l'AOS entraîne des choix rigoureux de préparation des échantillons et de techniques analytiques afin d'étudier les différents composés présents dans la fraction particulaire atmosphérique. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem reste la technique analytique de choix pour l'identification structurale des OS. En effet, afin d'élucider leurs mécanismes réactionnels et donc leur devenir dans l'atmosphère, une étude au niveau moléculaire est indispensable. La chromatographie en phase liquide implique une étape d'extraction au solvant des particules recueillies sur des filtres de prélèvement. Cette étape est, dans le cas général, réalisée aux ultrasons par immersion du filtre dans du méthanol (**Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Nguyen et al., 2014b**) ou dans de l'acétonitrile (ACN) (**Kristensen et Glasius, 2011**) pour l'extraction des organosulfates. Elle est ensuite suivie d'une étape de filtration et de reconcentration avant injection en chromatographie liquide. Le caractère très peu volatil des organosulfates fait de la chromatographie liquide une technique de choix pour la séparation de ces composés. La chromatographie liquide est généralement couplée à la spectrométrie de masse en

tandem à haute résolution parce que cette technique de détection est actuellement la plus élaborée pour l'identification des formules brutes exactes des OS et afin d'obtenir des informations structurales. Les organosulfates sont ainsi identifiés à partir de leur ion moléculaire  $(M-H)^-$  et de leur spectre de fragmentation. Les fragments  $m/z = 97$ ,  $m/z = 81$  et  $m/z = 80$  sont les fragments caractéristiques de cette famille de composés correspondant respectivement à la perte de  $HSO_4^-$ ,  $HSO_3^-$  et  $SO_3^-$ . Le fragment  $m/z = 96$  ( $SO_4^-$ ) est également observé pour certains OS lorsque le groupement  $-O-SO_3H$  est porté par un carbone tertiaire (Attygalle et al., 2001 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009). La figure I. 15 présente un chromatogramme UPLC/(-)ESI-TOFMS d'un extrait de filtre  $PM_{2.5}$  collecté à Birmingham en Juin 2004 (Surratt et al., 2008) mettant en évidence de nombreux organosulfates d'origine biogénique dans l'aérosol ambiant et un spectre de fragmentation permettant d'obtenir des informations structurales sur l'ion moléculaire  $m/z = 279$ .

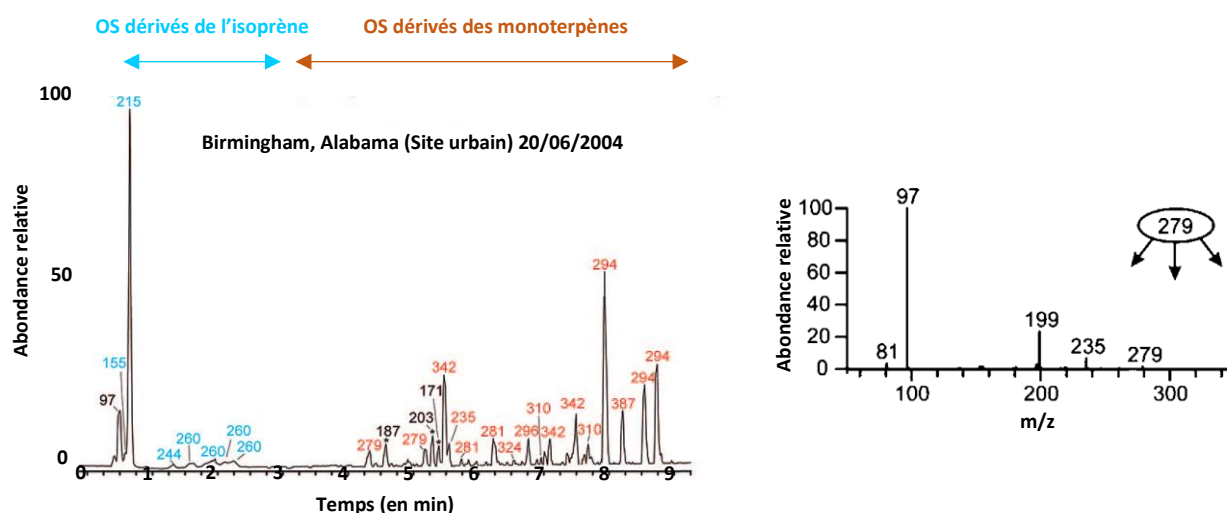


Figure I. 15. Chromatogramme d'un échantillon collecté à Birmingham aux Etats-Unis en Juin 2004 et analysé en UPLC/(-)ESI-TOFMS (à gauche) et le spectre de fragmentation  $MS^2$  de l'ion  $m/z = 279$  associé (à droite) (Surratt et al., 2008)

De nombreuses études ont ainsi mis en évidence le caractère ubiquiste de ces composés dans l'atmosphère. En effet, les OS ont été observés lors de campagnes de prélèvements dans des sites ruraux ou forestiers en Europe (Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Schindelka et al., 2013 ; Shalamzari et al., 2013) ou aux Etats-Unis (Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008), des sites influencés par des masses d'air d'origine marine (Surratt et al., 2007 ; Stone et al., 2012), des zones urbaines et/ou résidentielles (Surratt et al., 2008 ; Hatch et al., 2011 ; Nguyen et al., 2014b) ou encore des grandes mégapoles telles que Shanghai (Ma et al., 2014). Ces

composés ont également été détectés dans l'aérosol arctique (**Frossard et al., 2011 ; Hansen et al., 2014**), dans la troposphère libre au-dessus de la couche limite (**Froyd et al., 2010**), dans les eaux de pluies (**Altieri et al., 2009**), dans les eaux de brouillards (**Leclair et al., 2012**) ou encore dans des gouttelettes de nuages en altitude (**Pratt et al., 2013**).

La quantification individuelle de ces composés dans l'atmosphère reste, cependant, toujours un challenge analytique à cause du manque de standards disponibles commercialement. En effet, aucun étalon propre aux OS mis en évidence dans l'atmosphère, n'étant disponible commercialement, de nombreux étalons de substitution, introduisant nécessairement des incertitudes de quantification, sont utilisés dans les différentes études citées précédemment. Quelques études utilisent des étalons synthétisés pour obtenir une meilleure précision dans leur quantification (**Iinuma et al., 2009 ; Worton et al., 2011 ; Olson et al., 2011 ; Hansen et al., 2014 ; Nguyen et al., 2014b ; Ma et al., 2014**). Une étude d'intercalibration entre l'équipe de Glasius au Danemark et l'équipe de Surratt aux Etats-Unis a montré une bonne corrélation dans l'identification et la linéarité des OS des échantillons ambiants mais une sous-estimation d'un facteur 5-10 dans le cas d'une quantification à partir d'étalons de substitution (Acide camphor sulfonique) par rapport à des étalons exacts synthétisés. De plus, un seul étalon ne peut pas permettre une bonne quantification de l'ensemble des OS à cause de leurs masses moléculaires très différentes ( $M = 140-482 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Pour pallier ce problème, Nguyen et al. (**2014b**) utilise 3 étalons de quantification différents en fonction des temps de rétention des 26 organosulfates et nitrooxy-organosulfates quantifiés dans son étude : le D-mannose sulfate, un organosulfate synthétisé de masse  $250 \text{ g.mol}^{-1}$  dérivé du  $\beta$ -pinène et enfin l'octyle sulfate.

Le **tableau I. 4** présente les niveaux de concentrations des OS dans l'aérosol atmosphérique pour différents sites d'étude. Les concentrations atmosphériques varient de quelques picogrammes par  $\text{m}^3$  ( $\text{pg.m}^{-3}$ ) à plusieurs dizaines voire centaines de  $\text{ng.m}^{-3}$ . Cependant, compte tenu des différents étalons utilisés, il est difficile de pouvoir comparer avec précision les différents niveaux de concentrations rencontrés dans ces études. Ces niveaux de concentrations montrent, tout de même, l'importance de la formation des OS pour la compréhension de la formation et du vieillissement de l'AOS. Par exemple, une étude en Allemagne a relevé, au sein d'une forêt d'épicéas norvégiens, une concentration de  $23 \text{ ng.m}^{-3}$  pour les deux isomères OS de masse  $250 \text{ g.mol}^{-1}$  du  $\beta$ -pinène qui s'est avérée plus importante que les concentrations d'acide pinique et d'acide pinonique (**Iinuma et al., 2009**), traceurs références de formation d'AOS à partir de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène. Cette observation démontre bien l'importance de ces molécules au sein de l'AOS et par conséquent la nécessité d'une meilleure compréhension de la formation d'OS dans la problématique de l'AOS.

Lieu de prélèvement	Période de prélèvement	Type de sites	Min-Max OS (en ng.m <sup>-3</sup> )	Concentration OS (en ng.m <sup>-3</sup> )	Etalons de quantification	Observations	Références
Shanghai, Chine	Printemps 2012 Eté 2012 Automne 2012 Hiver 2013	Urbain	0,021-60,8 (17 OS/NOS)	0,5 26,6 1,5 1,1	Octyle sodium sulfate et benzyle sulfate*	Trafic, industries, activités résidentiels	Ma et al., 2014
Silkeborg, Danemark	Avril-Mai 2008	Forestier	0,63-2,56 (10 OS/NOS)	0,93	Acide Camphor Sulphonique	Pin, sapin, bouleau, chêne, épicéa	Kristensen et Glasius, 2011
Lahore, Pakistan	Eté 2009	Mégalopole	- (21 OS/NOS)	900	Galactose sulfate	PM <sub>2,5</sub> = (280,6 ± 28,1) µg.m <sup>-3</sup>	Stone et al., 2012
Brasschatt, Belgique	Eté 2007	Forestier	3-290 (7 OS/NOS)	29,77	Decyl sodium sulfate	Pins et chênes	Gomez-Gonzalez et al., 2012
Svalbard, Norvège	Janvier-Décembre 2010	Arctique	0,25-67,63 (13 OS/NOS)	17,42	β-pinène OS*	Océan Arctique	Hansen et al., 2014
Copenhague, Danemark	Mai-Juin 2011	Urbain	Ni**-134,3 (26 OS/NOS)	63,1	D-mannose sulfate	Trafic (50 000 véhicules/jour)	Nguyen et al., 2014b
Risø, Danemark		Semi-rural	Ni**-145,8 (26 OS/NOS)	49,3	β-pinène OS* Octyle sulfate	-	

\*Etalon de synthèse, \*\*Ni : Non indiqué

Tableau I. 4. Niveaux de concentration des OS et NOS dans l'aérosol ambiant

### I. 3. 2. b. Les précurseurs d'OS

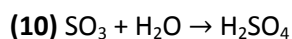
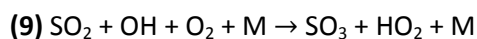
Des études en laboratoire ont identifié des composés organiques volatils biogéniques (COVB) tels que l'isoprène, l'α-pinène, le β-pinène ou encore le β-caryophyllène et leurs produits d'oxydation comme précurseurs d'OS (Iinuma et al., 2007a ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Perri et al., 2010 ; Chan et al., 2011). A partir de ces études, de nombreux OS d'origine biogénique ont ainsi pu être recherchés puis identifiés dans les échantillons d'air ambiant. Plus récemment des OS aromatiques et donc à priori issus de précurseurs anthropiques ont été observés dans l'aérosol atmosphérique (Stone et al., 2012 ; Kundu et al., 2013 ; Ma et al., 2014 ; Staudt et al., 2014). Les points suivants s'attachent à décrire les différents précurseurs d'OS, avec en particulier, la description des aérosols sulfatés et des COVB dans l'atmosphère.

#### ✓ Les aérosols sulfatés dans l'atmosphère

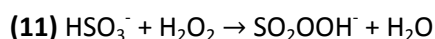
De nombreux composés gazeux soufrés jouent un rôle primordial dans la chimie atmosphérique en déterminant la quantité de sulfates présents dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005). La majorité

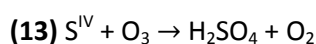
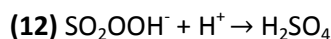
des aérosols sulfatés sont issus de processus secondaires (nucléation et condensation) via l'oxydation de précurseurs gazeux (**Calvo et al., 2013**). Ces précurseurs gazeux sont principalement le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) et le DMS. Le dioxyde de soufre est principalement émis dans l'atmosphère par des sources anthropiques, estimées à plus de 70 % des émissions (**Calvo et al., 2013**), telles que la combustion de carburants fossiles et les industries... Les émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  ont nettement augmenté depuis le début du XIX<sup>ème</sup> siècle, passant de 10 Tg.an<sup>-1</sup> en 1890 à plus de 70 Tg.an<sup>-1</sup> dans les années 2000 (**Delmas et al., 2005 ; Calvo et al., 2013**). Ces émissions globales sont, tout de même, en nette diminution depuis les années 1970 (**Smith et al., 2011**) grâce à de nouvelles normes et législations dans les pays développés en l'Europe et aux Etats-Unis. En particulier, l'élimination du soufre dans les carburants a permis de nettes améliorations des problèmes de qualité de l'air liés à ce polluant gazeux. Les éruptions volcaniques sont également une source importante d'origine naturelle d'émission de ce composé dans l'atmosphère. Le  $\text{SO}_2$  est également formé par oxydation de composés soufrés, principalement par le radical OH, tels que le DMS (**Barnes et al., 2006**), le sulfure de carbonyle (OCS), le sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) et le disulfure de carbone ( $\text{CS}_2$ ). La contribution de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$  ou de OCS à la formation de  $\text{SO}_2$  est négligeable dans la troposphère (**Delmas et al., 2005**). En revanche, l'oxydation du DMS représente la principale voie de formation de  $\text{SO}_2$  à partir des composés réduits. Le DMS résulte principalement de l'activité biologique dans les océans (phytoplancton) et ces émissions contribuent à environ 28 Tg S.an<sup>-1</sup> (**Lana et al., 2011**). Le soufre, élément nécessaire à la croissance des végétaux, peut également être émis par le sol et la biosphère. Le **tableau I. 5** présente les différentes sources de composés soufrés dans l'atmosphère.

Le DMS peut également conduire à la formation d'acide méthanesulfonique (MSA,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) qui va facilement condenser en phase particulaire. Le dioxyde de soufre, soit émis directement, soit formé à partir de l'oxydation de ces différents précurseurs soufrés, est oxydé en phase gazeuse par le radical OH conduisant à la formation d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), dont la pression de vapeur saturante est faible, et se retrouve ainsi très rapidement sous forme particulaire (**Delmas et al., 2005 ; Monks et al., 2009**).



Cependant, les principales voies d'oxydation du  $\text{SO}_2$  en sulfate se déroulent en phase aqueuse, principalement en présence du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (réactions 11 et 12) et par l'ozone (réaction 13). La majorité de ces composés se forme au sein même des nuages.



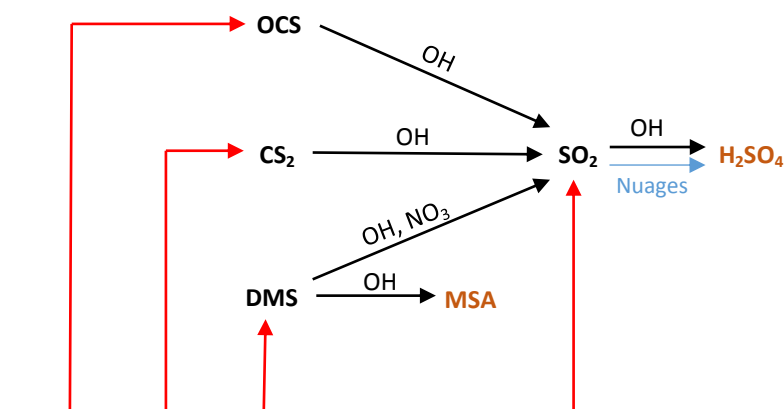


Sources en Tg S.an <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> S	DMS	CS <sub>2</sub>	OCS	SO <sub>2</sub>	Sulfate primaire	Total*
<b>Anthropiques</b>							
Combustibles fossiles/industries	2,2	-	-	-	70	2,2	71-77
Combustion de biomasse	< 0,01	-	<0,01	0,075	2,8	0,1	2,3-3,0
Total anthropique							<b>73-80</b>
<b>Naturelles</b>							
Océans	< 0,3	15-25	0,08	0,08		40-320	15-25
Zones inondées	0,006-1,1	0,03-0,68	0,06				0,01-2
Plantes et sols	0,17-0,53	0,05-0,16	0,05			2-4	0,25-0,08
Volcans	0,5-1,15			0,01	7-8	2-4	9,3-11,8
Total naturel							<b>25-40</b>

\*excluant les sulfates d'origine terrigène et les sels de mers

**Tableau I. 5. Sources de composés soufrés dans l'atmosphère (Delmas et al., 2005)**

La **figure I. 16** présente un bilan des différentes transformations chimiques des principaux composés soufrés dans l'atmosphère.



**Figure I. 16. Schéma des sources (traits en rouge) et des transformations chimiques en phase gazeuse (traits en noir) et en phase aqueuse (trait en bleu) des principaux composés soufrés dans l'atmosphère (Rodhe, 1999)**

Selon les quantités d'ammoniac dans l'atmosphère, l'acide sulfurique peut être neutralisé en  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Ces sulfates d'ammonium sont largement impliqués dans la régulation du climat en affectant le forçage radiatif. Selon le dernier rapport du GIEC (IPCC, 2013), le forçage radiatif attribué aux sulfates présents dans l'atmosphère est de  $(-0,4 \pm 0,2) \text{ W.m}^{-2}$ . De plus, ils participent à l'augmentation de l'acidité des particules atmosphériques et des précipitations et favorisent de nouvelles voies de réaction dans l'atmosphère.



### ✓ Les Composés Organiques Volatils Biogéniques et leurs produits d'oxydation

Les émissions biogéniques de composés organiques volatils représentent environ 90 % des émissions globales de COV non méthaniques. Les COVB émis par la végétation jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère aux échelles locale, régionale et globale. L'émission de ces composés dépend de la température, de l'intensité du rayonnement solaire, de l'humidité relative mais aussi d'autres paramètres physiques et météorologiques (**Fuentes et al., 2000**). La **figure I. 17** présente quelques exemples des composés les plus émis dans l'atmosphère par la végétation : les hémiterpènes ( $C_5H_8$ ), les monoterpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) et les sesquiterpènes ( $C_{15}H_{24}$ ).

L'isoprène représente, à lui seul, près de la moitié des émissions de COV d'origine naturelle (**Kanakidou et al., 2005**). Les émissions à l'échelle globale de ce composé sont estimées à environ 440-660 Tg équivalent Carbone par an ( $Tg\ C.an^{-1}$ ) (**Guenther et al., 2006**). Les monoterpènes représentent environ 10-15% des émissions totales de COVB tandis que les sesquiterpènes sont émis en quantités beaucoup plus faibles (**Fowler et al., 2009**). Bien qu'émis naturellement, ces composés, très réactifs avec les oxydants atmosphériques, jouent un rôle primordial dans la chimie atmosphérique par leur capacité à former des AOS. Les réactions d'oxydation de ces molécules peuvent conduire à la formation de produits oxygénés moins volatils. Ces produits peuvent subir à leur tour de nombreux processus chimiques ou physiques (**Szmigielski, 2013**) comme des oxydations, oligomérisations, estérifications, condensations... Il en résulte la formation de 10 000 à 100 000 composés organiques différents dont la plupart se retrouve en phase particulaire (**Goldstein et Galbally, 2007**). Parmi ces processus, les quelques études ayant permis de quantifier les OS dans l'atmosphère ont montré que cette « famille » de produits était potentiellement importante.

Du fait de son faible poids moléculaire, l'isoprène a longtemps été considéré comme un précurseur mineur d'AOS. Récemment, des études ont mis en évidence, contre toute attente, des produits d'oxydation de l'isoprène au sein de l'aérosol atmosphérique. Claeys et al. (**2004**) est l'une des premières équipes à avoir mis en évidence des produits de photo-oxydation de l'isoprène dans la fraction organique de l'aérosol de la forêt Amazonienne (tétrols, ...) et ainsi démontrer la capacité de l'isoprène à former des AOS. Bien que les rendements de formation soient seulement de quelques pourcents (estimés à 0,2 % en 2004 par Claeys et al. (**2004**) et à environ 1 % dans la synthèse bibliographique de Carlton et al. (**2009**)), l'isoprène est aujourd'hui considéré comme un précurseur majeur d'AOS en raison de ses émissions prédominantes. La formation d'AOS issus de l'isoprène est estimée à environ  $6\ Tg.an^{-1}$  (**Carlton et al., 2009**).

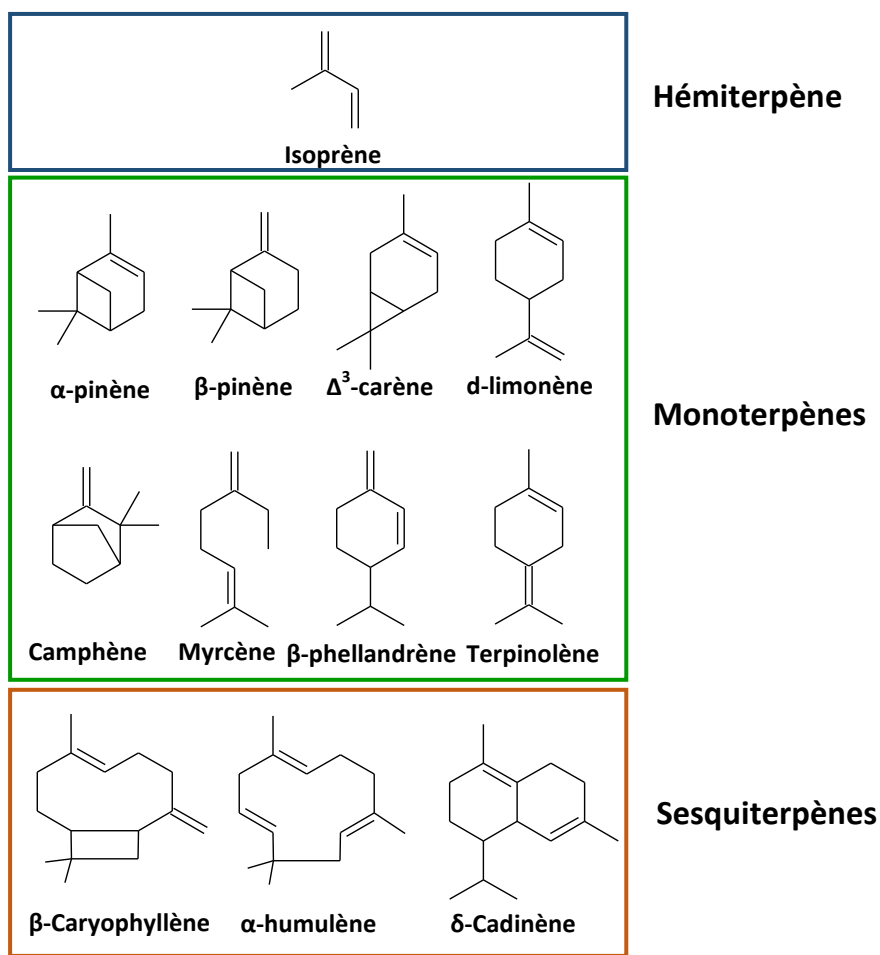


Figure I. 17. Exemples de différents terpènes émis par la végétation

En particulier, les deux isomères 2-méthyltétrols, produits oxygénés majoritaires retrouvés dans la fraction fine de l'aérosol, peuvent être considérés comme des traceurs d'AOS issus de l'oxydation de l'isoprène dans l'atmosphère. De nombreux produits d'oxydation de l'isoprène gazeux et/ou particulaires sont considérés comme des précurseurs d'organosulfates. En effet, les molécules méthacroléine (MACR), methyl vinyl cétone (MVK), isoprene époxydiol (IEPOX), glycolaldéhyde, hydroxyacétone, acide glycolique, acide lactique, glyoxal, méthylglyoxal, acide 2-méthylglycérique (2-MG), les isomères 2-méthyltétrols, ... seraient impliqués dans les voies de formation des organosulfates dans l'atmosphère (Surratt et al., 2008 ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Perri et al., 2010 ; Schindelka et al., 2013). La figure I. 18 présente une partie de ces produits d'oxydation de l'isoprène pouvant conduire à la formation d'OS.

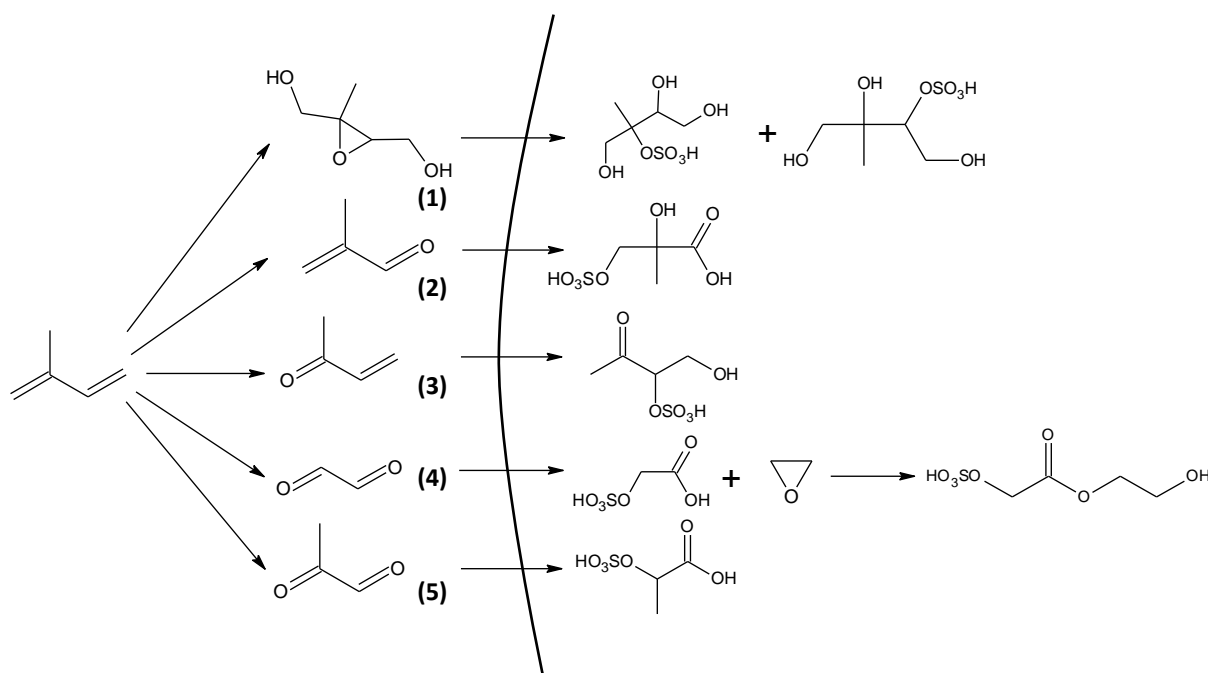


Figure I. 18. Exemple de produits d'oxydation de l'isoprène (1) C5-époxydiol, (2) méthacroléine, (3) méthyl vinyl cétone, (4) glyoxal, (5) méthyl glyoxal pouvant conduire à la formation d'organosulfates dans l'atmosphère (d'après Shalamzari et al., 2013)

Les émissions de monoterpènes sont estimées entre 100 et 127 TgC.an<sup>-1</sup>. Les composés les plus émis de la famille de ces composés chimiques sont l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène et le sabinène. Ils peuvent représenter entre 40 et 80 % de l'émission totale des terpènes (sans prendre en compte l'isoprène) (Kanakidou et al., 2005). Les monoterpènes ont été largement étudiés et sont connus pour être des précurseurs importants d'AOS (Griffin et al., 1999 ; Hallquist et al., 2009). Les rendements de formation d'AOS des monoterpènes varient significativement en fonction des structures chimiques et en particulier du nombre de doubles liaisons de ces précurseurs ainsi que des différentes conditions expérimentales (la nature de l'oxydant, la concentration en NO<sub>x</sub>, l'humidité relative, ...). Un ordre de grandeur entre 10 et 50 % peut toutefois être donné (Lee et al., 2006 ; Ng et al., 2007). L' $\alpha$ -pinène est utilisé comme composé de référence dans les études en laboratoire sur la formation d'AOS biogénique en raison de l'abondance de ses émissions dans l'atmosphère et parce que la formation d'AOS à partir de ce précurseur a déjà été très documentée. De nombreux monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, limonène,  $\gamma$ -terpinène, ...) et leurs produits d'oxydation ( $\alpha$ -pinène oxyde,  $\beta$ -pinène oxyde, myrténal, limonène cétone, pinonaldehyde, pinanediol, ...) seraient directement impliqués dans la formation d'OS dans l'atmosphère (Iinuma et al., 2007a ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009).

Les sesquiterpènes sont également incriminés dans les réactions de formation d'OS (**Chan et al., 2011 ; Stone et al., 2012**). Enfin, le 2-méthyl-3-buten-2-ol (MBO), également émis par la végétation, est également considéré comme un précurseur d'OS (**Zhang et al., 2012a ; Zhang et al., 2014**). Plus récemment, des OS issus de précurseurs d'origine anthropique ont été mis en évidence dans l'aérosol ambiant (**Stone et al., 2012 ; Hansen et al., 2014 ; Nguyen et al., 2014b ; Staudt et al., 2014**).

### ✓ Les Composés Organiques Volatils Anthropiques

Les émissions mondiales de COV d'origine anthropique sont nettement plus faibles que ceux d'origine biogénique. Leurs émissions sont estimées à environ 100 TgC.an<sup>-1</sup> (**Atkinson et Arey, 2003 ; Hallquist et al., 2009**). La part des COV anthropiques peut cependant être majoritaire en zone urbaine (**Ziemann et Atkinson, 2012**). Les COV anthropiques sont principalement émis lors de processus de combustion de matières fossiles ou de biomasse. Ces émissions sont dominées par les composés aromatiques tels que les BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène) qui pourraient être des précurseurs non négligeables d'OS en zone urbaine (**Stone et al., 2012 ; Hansen et al., 2014 ; Nguyen et al., 2014b**).

#### I. 3. 2. c. Les différents organosulfates observés dans l'atmosphère

Les **tableaux I. 6, I. 7 et I. 8**, ci-dessous, présentent de manière la plus exhaustive possible l'ensemble des OS dérivés de l'isoprène, des monoterpènes et des sesquiterpènes identifiés dans l'atmosphère ou lors d'études expérimentales menées en laboratoire. Les différentes voies de formation de ces composés sont discutées dans le paragraphe suivant (*I. 3. 3. Les voies de formation des organosulfates*).

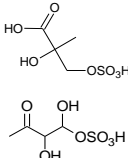
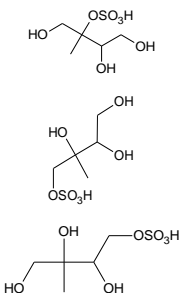
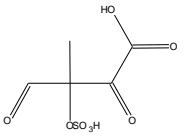
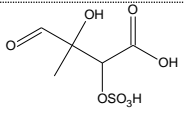
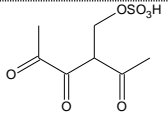
De nombreux dérivés organosoufrés issus de l'isoprène ont été mis en évidence dans l'atmosphère (**Tableau I. 6**). Le dérivé organosulfate du 2-méthyltétrol de masse molaire 216 g.mol<sup>-1</sup> est le dérivé OS le plus abondant et le plus observé dans l'atmosphère (**Shalamzari et al., 2013**) et est formé à partir de la réaction entre l'acide sulfurique ou le sulfate d'ammonium et l'IEPOX (**Paulot et al., 2009 ; Surratt et al., 2010**). L'ion moléculaire (M – H) de rapport m/z 139 est l'OS de plus faible poids moléculaire, composé de seulement deux carbones, mis en évidence et il pourrait être formé à partir du glycolaldéhyde (**Surratt et al., 2007**). Les composés de m/z 155 et m/z 169 sont respectivement

formés à partir du glyoxal et du méthylglyoxal (**Gomez-Gonzalez et al., 2008**). Une étude récente a identifié ces composés à partir d'étalons synthétisés d'esters organosoufrés de l'acide glycolique et de l'acide lactique (**Olson et al., 2011**). Même si la majorité du glyoxal (47 %) et du méthylglyoxal (79 %) sont formés à partir de l'oxydation de l'isoprène (**Fu et al., 2008**), ces OS ne peuvent pas être utilisés comme traceurs de dérivés OS de l'isoprène puisque ces deux composés ont également des sources anthropiques telles que le toluène et le xylène (**Tuazon et al., 1984**). L'hydroxyacétone, produit de photo-oxydation de l'isoprène en présence de  $\text{NO}_x$ , a également été identifié comme précurseur d'un OS de  $m/z$  154 (**Surratt et al., 2008 ; Hatch et al., 2011a**). Les isomères OS de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_7\text{S}$  ( $M = 200 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont été identifiés dans de nombreuses études sur le terrain et pourraient être issus de l'acide glycolique ou de l'acide 2-méthylglycolique (**Surratt et al., 2007 ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Nozière et al., 2010**). Un organosulfate de  $m/z$  199 a également été observé dans des études d'oxydation du MBO, composé organique volatil fortement émis par les pins (**Zhang et al., 2012a ; Zhang et al., 2014**). Cependant, ce composé a une formule brute différente ( $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ ) des OS dérivés de l'isoprène et peut donc être différencié par spectrométrie de masse à haute résolution. L'étude de Schindelka et al. (**2013**) a mis en évidence de nombreux OS à partir de réaction d'oxydation de la MACR et du MVK induite par le radical sulfate en chambre de simulation atmosphérique ou en phase aqueuse. En particulier, les OS de  $m/z$  153,  $m/z$  155,  $m/z$  167,  $m/z$  183,  $m/z$  199 et  $m/z$  215 sont les composés les plus abondants identifiés dans cette étude. Des OS de plus haut-poids moléculaire, composés de 7 à 15 carbones, et formés à partir de processus d'oligomérisation sont également observés dans l'aérosol atmosphérique (**Surratt et al., 2008 ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Stone et al., 2012 ; Lin et al., 2013 ; Pratt et al., 2013 ; Hamilton et al., 2013 ; Nguyen et al., 2014b ; Ma et al., 2014**). En particulier, les dimères OS de  $m/z$  334 dont les précurseurs pourraient être des dimères de  $\text{C}_5$ -époxydiols ont été observés dans de nombreuses études. Enfin, un trimère OS de formule brute  $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{O}_{13}\text{S}$  a été formé lors d'étude d'oxydation de l'isoprène en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées en chambre de simulation atmosphérique (**Surratt et al., 2008**). Au total, 31 organosulfates et de nombreux isomères supplémentaires issus de précurseurs tels que l'isoprène, ses produits d'oxydation ou le MBO, ont été mis en évidence dans les différentes études menées sur le terrain ou en laboratoire.

## Partie I. Contexte scientifique

Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Formule brute	Structures proposées	Nombre d'isomères	Précurseurs proposés (PP) ou introduits (PI)	Mesures sur le terrain	Etudes en laboratoire <sup>aq</sup> Etude en phase aqueuse
140	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S		≥ 1	Glycolaldehyde <sup>PP</sup>	Altieri et al., 2009 Froyd et al., 2010 Hatch et al., 2011a Stone et al., 2012 Hansen et al., 2014	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008
154	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub> S		≥ 2	Hydroxyacetone <sup>PP</sup> MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Surratt et al., 2008 Altieri et al., 2009 Hatch et al., 2011a Stone et al., 2012 Schindelka et al., 2013 Pratt et al., 2013 Nguyen et al., 2014b Hansen et al., 2014 Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Schindelka et al., 2013 Ma et al., 2014
156	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 2	Glyoxal <sup>PI</sup> Acide Glycolique <sup>PP</sup> MVK <sup>PP</sup>	Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Altieri et al., 2009 Olson et al., 2011 Hatch et al., 2011a Stone et al., 2012 Shalamzari et al., 2013 Nguyen et al., 2014b	Surratt et al., 2007 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Surratt et al., 2008 Galloway et al., 2009 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
168	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>5</sub> S		≥ 3	MACR <sup>PI</sup>	Schindelka et al., 2013 Hansen et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2007 Schindelka et al., 2013
170	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 2	Methylglyoxal <sup>PP</sup> Acide lactique <sup>PP</sup> MVK <sup>PI</sup>	Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Altieri et al., 2009 Froyd et al., 2010 Olson et al., 2011 Stone et al., 2012 Shalamzari et al., 2013 Nguyen et al., 2014b	Surratt et al., 2007 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Surratt et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
172	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 1	Glycolaldéhyde <sup>PI</sup> Acide glycolique <sup>PP</sup> Glyoxal <sup>PP</sup>	-	Perri et al., 2010 <sup>aq</sup>
174	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 1	Glycolaldéhyde <sup>PI</sup>	-	Perri et al., 2010 <sup>aq</sup>
182	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> S	-	≥ 1	2-MG <sup>PP</sup> MACR <sup>PI</sup>	Hansen et al., 2014	Surratt et al., 2007 Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
184	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 6	MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Schindelka et al., 2013 Shalamzari et al., 2013 Kourtchev et al., 2014	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
188	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S		≥ 1	Glycolaldéhyde <sup>PI</sup> Acide glyoxylique <sup>PP</sup>	-	Perri et al., 2010 <sup>aq</sup>
198	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 2	C5-alcène triol <sup>PP</sup> (cétone et aldehyde)	Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2007

## Partie I. Contexte scientifique

200	$C_4H_8O_7S$		$\geq 3$	2-MG <sup>PI</sup> Acide glycolique <sup>PP</sup> MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Hatch et al., 2011a Pratt et al., 2013 Schindelka et al., 2013 Shalamzari et al., 2013 Nguyen et al., 2014b He et al., 2014	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup> Zhang et al., 2011 Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup> Birdsall et al., 2013 <sup>aq</sup>
212	$C_5H_8O_7S$	-	$\geq 3$	-	Surratt et al., 2008 Altieri et al., 2009 Stone et al., 2012 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
214	$C_5H_{10}O_7S$	-	$\geq 1$	-	Surratt et al., 2008 Kristensen et Glasius, 2011 Nguyen et al., 2014b Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008 Ma et al., 2014
216	$C_5H_{12}O_7S$		$\geq 3$	IEPOX <sup>PP</sup> 2-méthyltétrols <sup>PP</sup>	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Altieri et al., 2009 Chan et al., 2010 Froyd et al., 2010 Kristensen et Glasius, 2011 Worton et al., 2011 Hatch et al., 2011a Stone et al., 2012 Gomez-Gonzalez et al., 2012 Lin et al., 2012 Lin et al., 2013 Shalamzari et al., 2013 Pratt et al., 2013 Hamilton et al., 2013 Nguyen et al., 2014a Nguyen et al., 2014b Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014 He et al., 2014	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Surratt et al., 2010 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup> Zhang et al., 2011 Ma et al., 2014
222	$C_7H_{10}O_6S$	-	$\geq 1$	MACR <sup>PI</sup>	Kourtchev et al., 2014	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
226	$C_5H_5O_8S$		$\geq 1$	-	Gomez-Gonzalez et al., 2008	Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
226	$C_6H_{10}O_7S$	-	$\geq 3$	MVK <sup>PI</sup>	Gomez-Gonzalez et al., 2012	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup> Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
228	$C_5H_7O_8S$		$\geq 2$	-	Stone et al., 2012	Gomez-Gonzalez et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
236	$C_8H_{12}O_6S$	-	$\geq 5$	MVK <sup>PI</sup>	Kristensen et Glasius, 2011	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
238	$C_8H_{14}O_6S$		$\geq 2$	MVK <sup>PI</sup>	Kourtchev et al., 2014	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup> Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>

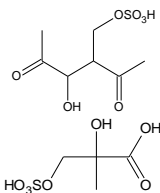
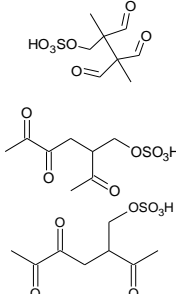
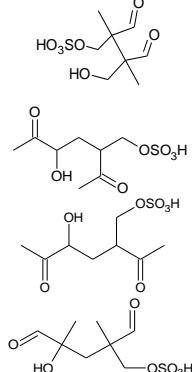
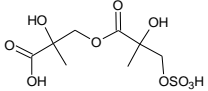
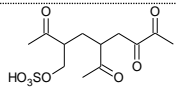
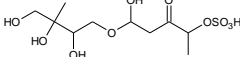
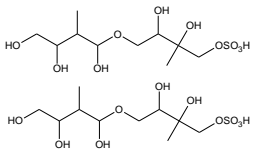
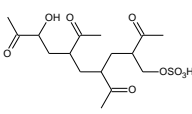
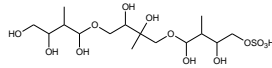
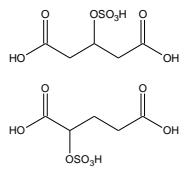
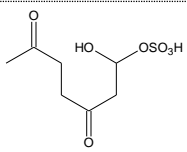
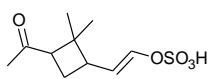
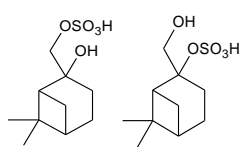
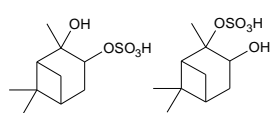
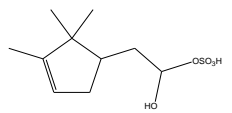
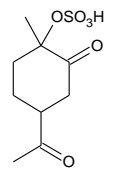
240	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 2	MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Kourtchev et al., 2014	Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
252	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 3	MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013 Kourtchev et al., 2014	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup> Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
254	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 4	MACR <sup>PI</sup> MVK <sup>PI</sup>	Kourtchev et al., 2014	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup> Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
270	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> S	-	≥ 1	MVK <sup>PI</sup>	-	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
302	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>10</sub> S		≥ 3	2-MG <sup>PP</sup> Dimère 2-MG <sup>PP</sup>		Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008
322	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> S		≥ 1	MVK <sup>PI</sup>	-	Schindelka et al., 2013 <sup>aq</sup>
332	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>10</sub> S		≥ 3	-	Surratt et al., 2008 Pratt et al., 2013 Ma et al., 2014	Surratt et al., 2008 Ma et al., 2014
334	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O <sub>10</sub> S		≥ 2	Hémiacétal dimère <sup>PP</sup> C <sub>5</sub> -époxydiol dimère <sup>PP</sup>	Surratt et al., 2008 Lin et al., 2013 Pratt et al., 2013 Hamilton et al., 2013 Nguyen et al., 2014b	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Surratt et al., 2010
394	C <sub>16</sub> H <sub>26</sub> O <sub>9</sub> S		≥ 1	MVK <sup>PP</sup>	Pratt et al., 2013	Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
452	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O <sub>13</sub> S		≥ 1	-	-	Surratt et al., 2008

Tableau I. 6. Synthèse des différents OS dérivés de l'isoprène, observés lors d'études sur le terrain ou en laboratoire

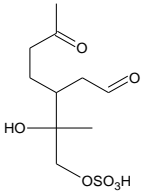
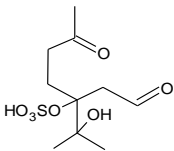
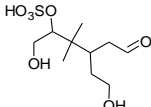
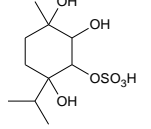
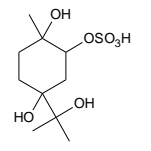
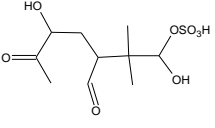
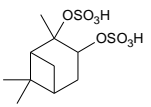
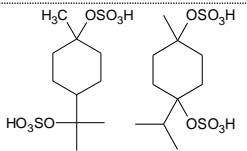
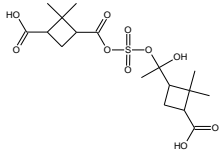


Parmi la famille des monoterpènes, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène, le limonène, le terpinolène ou encore l' $\alpha$  et le  $\gamma$ -terpinène ont été identifiés comme précurseurs d'OS dans l'atmosphère (**Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Nozière et al., 2010 ; Bleier et Elrod, 2013**). De nombreuses études en laboratoire ont montré la formation d'OS à partir de réactions d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules modèles de sulfate acidifié (**Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009**). Cependant, ces OS n'ont pas été observés en conditions neutres (**Iinuma et al., 2007a ; Iinuma et al., 2009**) montrant l'importance de ce paramètre sur la formation de ces composés atmosphériques. De très nombreux organosulfates ont été mis en évidence à partir de réaction d'oxydation de différents monoterpènes ( $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène, d-limonène, l-limonène, terpinolène,  $\alpha$ -terpinène,  $\gamma$ -terpinène et  $\Delta^3$ -carène) en chambre de simulation atmosphérique dans l'étude, très complète, de Surratt et al. (**2008**). Parmi les différents OS observés lors d'études en laboratoire, la plupart ont également été observés dans des échantillons ambiants dans différentes régions du monde (**Iinuma et al., 2007b ; Gomez-Gonzalez et al., 2008 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Altieri et al., 2009 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Stone et al., 2012 ; Lin et al., 2013 ; Hamilton et al., 2013 ; Pratt et al., 2013 ; Hansen et al., 2014 ; Ma et al. 2014 ; Nguyen et al., 2014b**). Au total, 21 OS dérivés des monoterpènes et de nombreux isomères ont pu être identifiés dans l'atmosphère. A l'heure actuelle, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène et le limonène sont les composés les plus étudiés dans la formation d'OS. Parmi les OS observés, de nombreux isomères de rapport masse sur charge  $m/z$  249 ( $C_{10}H_{17}O_5S^-$ ) ont été identifiés dans l'aérosol atmosphérique en Allemagne (**Iinuma et al., 2007b ; Iinuma et al., 2009 ; Iinuma et al., 2013**), en Hongrie (**Suratt et al., 2008**), au Danemark (**Kristensen et Glasius, 2011 ; Nguyen et al., 2014b**), en Asie (**Lin et al., 2012 ; Ma et al., 2014**) ou encore dans l'aérosol atmosphérique arctique (**Hansen et al., 2014**) et lors de nombreuses études d'oxydation de monoterpènes. Ces isomères ubiquistes dans l'environnement peuvent être considérés comme des traceurs de référence de la formation d'OS dérivés des monoterpènes en particulier de l' $\alpha$ -pinène et du  $\beta$ -pinène (**Iinuma et al., 2007b ; Suratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Nozière et al., 2010 ; Lal et al., 2012 ; Bleier et Elrod et al., 2013 ; Iinuma et al., 2013**). La plupart des OS dérivés des monoterpènes sont composés de 9 ou 10 atomes de carbone. Cependant, des OS de plus faible poids moléculaire ont également été mis en évidence comme par exemple des OS de formule brute  $C_5H_8O_8S$  qui pourraient être formés à partir de l'acide hydroxyglutarique ( $C_5H_8O_5$ ) (**Suratt et al., 2008**). Contrairement aux dérivés de l'isoprène, peu de dimères OS ont été observés. Iinuma et al., (**2007b**) propose une structure pour un dimère OS issu de réaction d'oxydation du  $\beta$ -pinène en présence de particules inorganiques modèles. Ce composé de  $m/z$  435 ( $C_{19}H_{31}O_9S^-$ ) possède un pont sulfaté entre les deux motifs monomériques. De même, Iinuma et al., (**2007a**) propose un autre dimère de  $m/z$  465 ( $C_{20}H_{33}O_{10}S^-$ ) lors d'une étude d'oxydation du limonène en condition acide. Ces deux composés n'ont, cependant, jamais été mis en évidence dans

des échantillons naturels. Un seul dimère OS, dérivé des monoterpènes, de m/z 481, a été observé sur le terrain dans des gouttelettes nuageuses (**Pratt et al., 2013**). Le limonène pourrait être le précurseur de ce composé (**linuma et al., 2007a**).

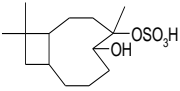
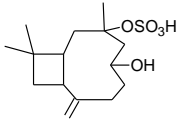
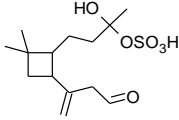
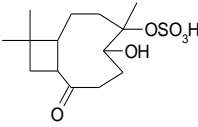
Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Formule brute	Structures proposées	Nombre d'isomères	Précurseurs proposés (PP) ou introduits (PI)	Mesures sur le terrain	Etudes en laboratoire <sup>aq</sup> Etude en phase aqueuse
224	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> S	-	≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Hamilton et al., 2013 Ma et al., 2014	Surratt et al., 2008
228	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>8</sub> S		≥ 2	α-pinène <sup>PI</sup> acide hydroxyglutarique <sup>PP</sup>	Surratt et al., 2008 Gomez-Gonzalez et al., 2008 Altieri et al., 2009 Gomez-Gonzalez et al., 2012 Hamilton et al., 2013	Surratt et al., 2008
238	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> S	-	≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Lin et al., 2012 Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
240	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 1	limonène <sup>PI</sup>	Suratt et al., 2008 Altieri et al., 2009 Stone et al., 2012 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
248	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>5</sub> S		≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup> Pinonaldéhyde <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012 Ma et al., 2014 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Liggio et Li., 2006 Surratt et al., 2008
250	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S		≥ 2	β-pinène <sup>PI</sup> β-pinène oxyde <sup>PI</sup> Myrtanal <sup>PP</sup>		linuma et al., 2007b Surratt et al., 2008 linuma et al., 2009 linuma et al., 2013
			≥ 2	α-pinène <sup>PI</sup> α-pinène oxyde <sup>PI</sup> Pinanediol <sup>PP</sup>	linuma et al., 2007b Surratt et al., 2008 linuma et al., 2009 Kristensen et Glasius, 2011	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 linuma et al., 2009 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup> Lal et al., 2012 <sup>aq</sup> linuma et al., 2013 Bleier et Elrod, 2013 <sup>aq</sup>
			≥ 1	α-pinène oxyde <sup>PI</sup> Campholénic aldéhyde <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012 linuma et al., 2013 Hansen et al., 2014 Ma et al., 2014 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	linuma et al., 2009
			≥ 1	limonène <sup>PI</sup> limonène cétone <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008

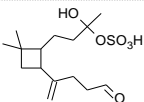
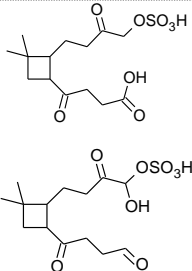
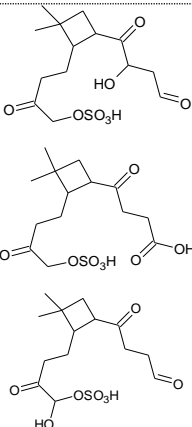
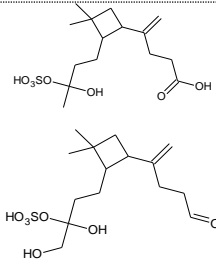
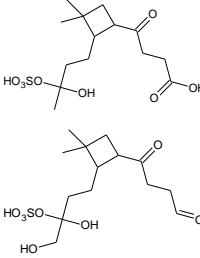
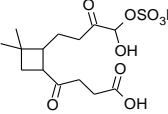
			≥ 1	Terpinolène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
252	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 1	limonène <sup>PI</sup> limonène cétone <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Lin et al., 2012 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
254	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>7</sub> S	-	≥ 1	α-terpinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Stone et al., 2012 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
264	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 1	β-pinène <sup>PI</sup> Myrténol <sup>PP</sup>	Lin et al., 2012 Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	linuma et al., 2007b Surratt et al., 2008
266	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub> S		≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup> Pinonaldéhyde <sup>PI</sup>		
			≥ 7	α-terpinène <sup>PI</sup> Terpinolène <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012 Pratt et al., 2013 Hamilton et al., 2013 Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Liggio et Li., 2006 Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008
268	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 1	limonène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Stone et al., 2012 Lin et al., 2012 Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
280	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 3	α-pinène <sup>PI</sup> β-pinène <sup>PI</sup> Acides hydroxypinonique <sup>PP</sup>	Surratt et al., 2008 Altieri et al., 2009 Kristensen et Glasius, 2011 Stone et al., 2012 Leclair et al., 2012 Hamilton et al., 2013 Hansen et al., 2014 Ma et al., 2014	Surratt et al., 2007 Surratt et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
		-	≥ 1	α-terpinène <sup>PI</sup>	Nguyen et al., 2014b Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008
		-	≥ 2	γ-terpinène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
		-	≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
		-	≥ 1	β-pinène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
282	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 4	α-terpinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Pratt et al., 2013 Ma et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008

			≥ 2	Limonène <sup>PI</sup> Limonaldéhyde <sup>PP</sup>		linuma et al., 2007a Surratt et al., 2008
			≥ 13	Terpinolène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
284	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> S		≥ 1	β -pinène <sup>PI</sup> α-pinène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup> linuma et al., 2013
			≥ 4	α-terpinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 linuma et al., 2013 Ma et al., 2014	Surratt et al., 2008
			≥ 1	Terpinolène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
298	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> S		≥ 1	α-pinène <sup>PI</sup>	Altieri et al., 2009 Hamilton et al., 2013 Nguyen et al., 2014 Kourtchev et al., 2014	Surratt et al., 2008 Nozière et al., 2010 <sup>aq</sup>
		-	≥ 5	α-terpinène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
		-	≥ 1	Terpinolène <sup>PI</sup>		Surratt et al., 2008
330	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>		≥ 1	α-pinène oxyde <sup>PI</sup>	-	Lal et al., 2012 <sup>aq</sup>
332	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>		≥ 1	Limonène oxyde <sup>PI</sup>	-	Wang et al., 2012 <sup>aq</sup>
346	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	-	≥ 1	Pinonaldéhyde <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013	Lal et al., 2012 <sup>aq</sup>
436	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>9</sub> S		≥ 1	β -pinène <sup>PI</sup>	-	linuma et al., 2007b
466	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>10</sub> S	-	≥ 1	Limonène <sup>PI</sup>	-	linuma et al., 2007a
482	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>11</sub> S	-	≥ 1	Limonène <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013	linuma et al., 2007a

**Tableau I. 7. Synthèse des différents OS dérivés des monoterpènes, observés lors d'études sur le terrain ou en laboratoire**

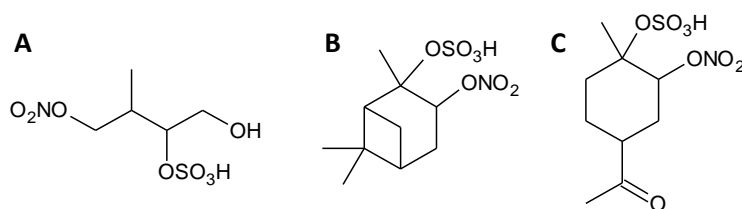
Le  $\beta$ -Caryophyllène ( $C_{15}H_{24}$ ) est l'une des molécules de la famille des sesquiterpènes les plus réactives, en particulier avec l'ozone en raison de la présence de ses deux doubles liaisons (l'une endocyclique et la seconde exocyclique). Shu et Atkinson (**1994, 1995**) estiment le temps de vie dans l'atmosphère de ce composé respectivement de 2 minutes et 53 minutes avec l'ozone et le radical OH. Ce composé est également un précurseur important d'AOS (**Griffin et al., 1999 ; Alfara et al., 2012**). Une étude récente a mis en évidence le rôle de ce composé dans la formation d'OS (**Chan et al., 2011**). En effet, 13 OS ont été formés lors de l'ozonolyse du  $\beta$ -Caryophyllène en présence de particules inorganiques acidifiées. De nombreux produits de première génération tels que des aldéhydes ( $\beta$ -caryophyllon aldéhyde et  $\beta$ -hydroxycaryophyllon aldéhyde) et des acides (acide  $\beta$ -caryophyllonique et acide  $\beta$ -caryophyllinique) ont également été observés et pourraient être directement impliqués dans les mécanismes de formation de ces OS. Quelques études ont pu mettre en évidence des OS dérivés de sesquiterpènes dans l'aérosol ambiant en Asie (**Stone et al., 2012 ; Lin et al., 2012**) ou dans des gouttelettes nuageuses en altitude (**Pratt et al., 2013**) et ainsi prouver leur présence dans l'environnement. Le nombre d'études sur la formation d'OS à partir des sesquiterpènes est nettement moins important compte tenu des difficultés analytiques à identifier ces produits et qu'ils sont moins documentés.

Masse Molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Formule brute	Structures proposées	Précurseurs proposés (PP) ou introduits (PI)	Mesures sur le terrain	Etudes en laboratoire
252	$C_9H_{15}O_6S$	-	$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012	Chan et al., 2011
304	$C_{14}H_{24}O_5S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	-	Chan et al., 2011
318	$C_{15}H_{26}O_5S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	-	Chan et al., 2011
320	$C_{14}H_{24}O_6S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	-	Chan et al., 2011
334a	$C_{14}H_{22}O_7S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	-	Chan et al., 2011

334b	$C_{15}H_{26}O_6S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013	Chan et al., 2011
348	$C_{15}H_{24}O_7S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Stone et al., 2012 Lin et al., 2012 Kourtchev et al., 2014	Chan et al., 2011
350a	$C_{14}H_{22}O_8S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	-	Chan et al., 2011
350b	$C_{15}H_{26}O_7S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012	Chan et al., 2011
352	$C_{14}H_{24}O_8S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012 Pratt et al., 2013	Chan et al., 2011
364a	$C_{15}H_{24}O_8S$		$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Lin et al., 2012 Pratt et al., 2013	Chan et al., 2011
364b	$C_{16}H_{28}O_7S$	-	$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013	Chan et al., 2011
380	$C_{16}H_{28}O_8S$	-	$\beta$ -Caryophyllène <sup>PI</sup>	Pratt et al., 2013	Chan et al., 2011

**Tableau I. 8. Synthèse des différents OS dérivés des sesquiterpènes, observés lors d'études sur le terrain ou en laboratoire**

Comme expliqué précédemment, des composés « connexes » aux organosulfates ont également été observés dans l'aérosol ambiant : les nitrooxy organosulfates (**linuma et al., 2007a ; Altieri et al., 2009 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Leclair et al., 2012 ; Stone et al., 2012 ; Lin et al., 2013 ; Shalamzari et al., 2013 ; Nguyen et al., 2014b ; He et al., 2014**). Par souci de synthèse, ces composés seront présentés très brièvement dans ce manuscrit. De même, l'isoprène (**Surratt et al., 2008**), les monoterpènes (**linuma et al., 2007a ; Surratt et al., 2008**) et les sesquiterpènes (**Chan et al., 2008**) sont des précurseurs de NOS dans l'atmosphère. La **figure I. 19** présente les structures chimiques de trois NOS mis en évidence dans l'aérosol atmosphérique. La présence de NOS est confirmée en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem par la perte d'un fragment neutre  $m/z = 63$  ( $\text{HNO}_3$ ) en plus des fragments caractéristiques  $m/z = 97$  ( $\text{HSO}_4^-$ ) et  $m/z = 80$  ( $\text{SO}_3^-$ ) des OS. Ces composés sont formés lors de réaction de photooxydation de ces COVB en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées et de  $\text{NO}_x$  ou lors d'expériences, dans le noir, en présence du radical nitrate  $\text{NO}_3$  (**Surratt et al., 2008**). En effet, l'équipe d'Herrmann, en 2007 (**linuma et al. 2007a**), propose également une chimie nocturne avec oxydation par le radical nitrate  $\text{NO}_3$  pour expliquer l'observation des nitrooxy organosulfates dans les échantillons prélevés seulement durant la nuit.



**Figure I. 19. Exemple de NOS mis en évidence dans l'atmosphère (A) dérivé de l'isoprène,  $245 \text{ g.mol}^{-1}$  (B) dérivé de l' $\alpha$ -pinène,  $295 \text{ g.mol}^{-1}$  (C) dérivé du limonène,  $297 \text{ g.mol}^{-1}$  (Surratt et al., 2008)**

Plusieurs études citées précédemment suggèrent que les OS ou NOS biogéniques pourraient être utilisés comme traceurs d'une pollution anthropique couplée à la formation d'AOS d'origine biogénique (**Surratt et al., 2008 ; Kristensen et al., 2011 ; Hoyle et al., 2011 ; Nguyen et al., 2014b ; Kourtchev et al., 2014**). En effet, les émissions de dioxyde de soufre ou encore d'oxydes d'azote, polluants principalement d'origine anthropique, affectent les niveaux de concentrations et la composition des aérosols organiques secondaires biogéniques par des réactions photochimiques conduisant notamment à la formation d'OS ou NOS.

Enfin, quelques études ont également identifié des composés organosoufrés dans l'aérosol ambiant qui n'ont jamais été mis en évidence en laboratoire, suggérant des précurseurs d'organosulfates non identifiés ou que ces organosulfates se forment sous des conditions qui n'ont pas encore été étudiées (**Stone et al., 2012 ; Hansen et al., 2014**). Par exemple, Hansen et al. (**2014**) identifient cinq organosulfates ( $m/z$  179,  $m/z$  195a,  $m/z$  195b,  $m/z$  207 et  $m/z$  209) dans l'aérosol arctique qui n'ont jamais été mis en évidence. L'organosulfate de  $m/z$  179 est parfaitement corrélé avec deux autres organosulfates ( $m/z$  167 et  $m/z$  181) formés à partir de la méthacroléine indiquant qu'elle pourrait être le précurseur de cet organosulfate non identifié. Des précurseurs d'origine anthropique ou marine sont suggérés pour les quatre autres composés mis en évidence dans cette étude. Parmi les composés non identifiés dans l'étude de Stone et al. (**2012**), l'ion moléculaire de rapport  $m/z$  187 correspond à la formule brute suivante  $C_7H_7O_4S^-$ . Cette molécule présente donc 4 insaturations suggérant un groupement phényle. Elle a seulement été identifiée dans les échantillons de Lahore au Pakistan, soumis à de fortes émissions issues du trafic automobile (**Stone et al., 2010**). Le toluène, pourrait ainsi être un précurseur d'organosulfate (**Stone et al., 2012**). Kundu et al., (**2013**) ont confirmé la présence de ce composé dans leur étude et ont détecté trois autres OS aromatiques dans cette même ville. Les composés aromatiques tels que le m-xylène, le toluène, le triméthylbenzène ou encore le benzène pourraient ainsi être des précurseurs d'OS dans les zones urbaines. Cependant, une étude de photo-oxydation du toluène en chambre de simulation atmosphérique en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées n'a pas permis de mettre en évidence la formation d'organosulfates (**Staudt et al., 2014**). Les auteurs suggèrent que les organosulfates aromatiques mis en évidence dans l'aérosol ambiant se forment sous des conditions ou par des voies réactionnelles différentes que les organosulfates d'origine biogénique. La combustion de biomasses ou de carburants à haute teneur en soufre est, par exemple, une source supposée de ces composés (**Kundu et al., 2013**). De même, des études de photo-oxydation du naphthalène en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium n'ont pas mis en évidence la formation d'OS (**Kautzman et al., 2010 ; Staudt et al., 2014**). La question des aromatiques comme précurseurs d'OS reste donc largement ouverte et à documenter.

### I. 3. 3. Les voies de formation des organosulfates

Les mécanismes de formation des OS dans l'atmosphère sont loin d'être élucidés à l'heure actuelle. Différents mécanismes sont proposés à partir des études menées en laboratoire afin d'expliquer la formation de ces composés dans l'atmosphère :



- ✓ Estérification d'un groupe hydroxyle ou carbonyle par catalyse acide (**Liggio et al., 2006 ; Surratt et al., 2007**).
- ✓ Ouverture de cycle d'un époxyde par catalyse acide (**Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2010 ; Minerath et al., 2009a ; Minerath et al., 2009b**).
- ✓ Réaction en présence de radicaux sulfates  $\text{SO}_4^-$  ou  $\text{HSO}_4$  (**Nozière et al., 2010 ; Perri et al., 2010 ; Rudzinski, 2004 ; Galloway et al., 2009**).
- ✓ Substitution nucléophile des organonitrates (**Darer et al., 2011 ; Hu et al., 2011**).

Chacun de ces mécanismes va être présenté en détail ci-après.

### **I. 3. 3. a. Estérification d'un groupe hydroxyle ou carbonyle**

Historiquement, l'estérification d'un groupement hydroxyle ou carbonyle est le premier mécanisme proposé afin d'expliquer la formation d'organosulfates dans l'atmosphère. L'importance potentielle de la réaction hétérogène entre un alcool (méthanol et éthanol) ou des aldéhydes (formaldéhyde) avec l'acide sulfurique en phase particulaire a été étudiée dans des conditions représentatives de la haute troposphère et de la basse stratosphère, c'est-à-dire pour de faibles températures et à haute acidité ( ; **Kane et Leu, 2001 ; Iraci et al., 2002 ; Michelsen et al., 2006**). Iraci et al. (**2002**) ont mis en évidence que ces réactions sont trop lentes pour avoir lieu dans ces conditions. Par ailleurs, les résultats de Kane et Leu (**2001**) sont en contradiction en rapportant des constantes de vitesse de l'ordre de  $0,1 \text{ s}^{-1}$  à 220K lors d'expérience d'absorption du méthanol en réacteur à écoulement. Surratt et al. (**2007**) dans son étude de photo-oxydation de l'isoprène et de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules sulfatées acidifiées, supposent la formation d'OS à partir de dérivés hydroxylés ou carbonylés (2-méthyltétrol et pinonaldéhyde). La formation d'OS à partir d'un alcool est proposée à partir d'une réaction de substitution nucléophile ( $\text{SN}_1$ ), où l'acide sulfurique protone le groupement hydroxyle. Le carbocation qui en résulte devient ainsi un site nucléophile pour la paire d'électrons d'un des atomes d'oxygène du groupement sulfate. Dans le cas de la formation d'ester de sulfate à partir d'aldéhydes, le mécanisme réactionnel proposé par Surratt et al. (**2007**) et par Liggio et Li (**2006**) implique la formation d'un ion oxonium par la protonation du groupe carboxyle, suivie par l'attaque nucléophile de  $\text{HSO}_4^-$ . La **figure I. 20** présente ces deux voies de formation possibles permettant d'expliquer la présence des organosulfates dans l'atmosphère.

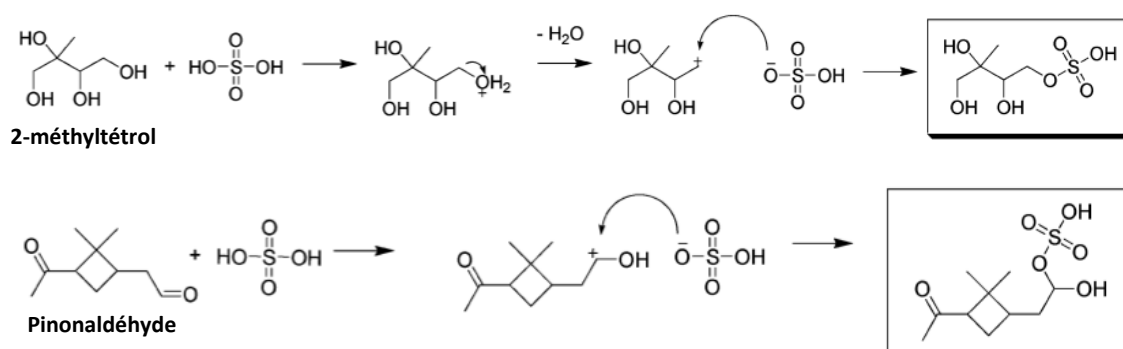


Figure I. 20. Proposition de mécanismes de formation d'organosulfates issus du 2-méthyltétrol et du pinonaldéhyde, alcool et aldéhyde formés respectivement lors de la photooxydation de l'isoprène et de l' $\alpha$ -pinène (Surratt et al., 2007)

Cependant, Minerath et al. (2009) ont étudié la faisabilité cinétique de la réaction entre un alcool et l'acide sulfurique en phase aqueuse :



D'après les travaux de ces auteurs, en raison de la forte dépendance des constantes cinétiques avec la température pour la réaction entre un alcool et l'acide sulfurique, il semble difficile d'expliquer la formation d'OS dans la haute troposphère par cette réaction. De plus, l'acidité de l'aérosol troposphérique n'est pas suffisamment élevée pour que cette réaction soit responsable de la présence d'OS au sein de l'AOS (Minerath et al., 2008). Par exemple, la constante de vitesse de réaction entre le 1-butanol et une solution d'acide sulfurique à haute concentration (65 wt %) est très faible ( $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (Minerath et al., 2008), suggérant un temps de vie de 4600 jours à pH = 1,5. Cette étude met ainsi en évidence que quelles que soient les conditions, le temps de vie des aérosols dans l'atmosphère est bien trop court pour expliquer la formation des OS par cette réaction. Cependant, ces études cinétiques sont souvent réalisées en phase aqueuse et il est discutable de savoir si ces constantes cinétiques sont extrapolables à la chimie en phase particulaire. Les constantes cinétiques de différents alcools observés par Li et Jang (2013) sont de trois ordres de grandeurs supérieurs aux constantes cinétiques proposées en phase aqueuse par Minerath et al. (2008). Ainsi, différents produits d'oxydation des COV contenant des fonctions alcools ou aldéhydes pourraient conduire à la formation des OS atmosphériques (Li et Jang., 2013). Malgré des conditions de forte acidité, aucun OS ni aucun grossissement de l'AOS n'a été observé lors de l'étude de la réaction entre le carvéol, composé organique volatil oxygéné comportant la fonction alcool, et des particules modèles de sulfate d'ammonium/acide sulfurique (0,03/0,05 M) (Iinuma et al., 2009) en chambre de simulation atmosphérique. D'autres composés plus réactifs ont donc été recherchés afin

de pouvoir expliquer la formation d'organosulfates. Les époxydes, formés lors de l'oxydation des monoterpènes ou de l'isoprène, pourraient réagir avec l'acide sulfurique et expliquer une autre voie de formation des OS (Iinuma et al., 2007b ; Surratt et al., 2010).

### **I. 3. 3. b. Ouverture de cycle d'un époxyde**

Les époxydes sont des composés très réactifs et produits mineurs formés lors de l'oxydation d'alcènes par l'ozone et leur rendement de formation est d'environ 2-3 % lors de l'ozonolyse de l'isoprène (Atkinson et al., 1994a ; Atkinson et al., 1994b) ou de l' $\alpha$ -pinène (Alvarado et al., 1998 ; Berndt et al., 2003 ; Yu et al., 2008). Ces composés ont également été mis en évidence lors d'études d'oxydation de COV en laboratoire par le radical OH (Baltaretu et al., 2009) ou par le radical nitrate NO<sub>3</sub> (Skov et al., 1994). Paulot et al. (2009) ont mis en évidence des rendements de formation d'époxydes importants lors de la photo-oxydation de l'isoprène en phase gazeuse.

La formation d'OS serait cinétiquement plus favorable en condition atmosphérique à partir de réactions entre des époxydes et l'acide sulfurique (Minerath et al., 2009a ; Minerath et al., 2009b). Minerath et al. (2009) déterminent un temps de vie de 450 secondes pour l'époxyde avec la plus faible constante cinétique (1,2-époxybutane) pour un pH = 1,5 et de 37 heures pour un pH = 4. Le 2,3-diméthyl-2,3-époxybutane, dont la constante cinétique de cette étude est la plus élevée, a un temps de vie de 35 minutes pour un pH = 4. Ces temps de vie sont beaucoup plus courts pour des époxydes dérivés de l'isoprène (Minerath et al., 2009b) montrant l'occurrence de cette voie de formation à partir de précurseurs biogéniques mais aussi l'importance de la structure chimique du précurseur. Sachant que le temps de vie de l'AOS dans l'atmosphère est de quelques jours et que le pH des AOS est usuellement compris entre 1,5 et 4 (Zhang et al., 2007), la formation d'OS par cette voie mécanistique est tout à fait envisageable. Cependant, il est toujours difficile d'extrapoler des constantes cinétiques en phase aqueuse à des réactions multiphasiques dans l'atmosphère.

Cette voie de formation a été, par la suite, illustrée lors de différentes études d'intérêt atmosphérique en phase aqueuse pour des dérivés époxydes de l'isoprène (Darer et al., 2011 ; McNeill et al., 2012 ; Lal et al., 2012), pour l' $\alpha$ -pinène oxyde (Bleier et Elrod, 2013 ; Lal et al., 2012) ou encore pour le limonène oxyde (Wang et al., 2012). Ce mécanisme de formation a également été confirmé en conditions plus réalistes lors d'études en chambre atmosphérique en exposant des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées avec de l' $\alpha$ -pinène oxyde et du  $\beta$ -pinène oxyde (Iinuma et al., 2009), avec de l'IEPOX (Surratt et al., 2010 ; Nguyen et al., 2014a) ou

encore du MBO-époxyde (Zhang et al., 2014). Iinuma et al. (2009) montrent l'efficacité de cette voie de formation en comparaison avec la réaction d'autres précurseurs dans le vieillissement de l'AOS en observant la formation d'OS lors de l'étude de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et le  $\beta$ -pinène oxyde, avec des particules de sulfate d'ammonium en présence d'acide sulfurique. De nombreuses études ont observé la formation des OS seulement en condition acide montrant l'importance de ce paramètre dans les mécanismes de formation de ces composés (Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2008 ; Zhang et al., 2014). Cependant, la capacité de  $\text{NH}_4^+$  à catalyser cette voie de formation n'a été mise en évidence que très récemment lors d'une étude de la réaction entre l'IEPOX et des particules d'ensemencement inorganiques non acidifiées en chambre de simulation atmosphérique (Nguyen et al., 2014a). Le grossissement des particules d'ensemencement a seulement été observé en présence d'eau démontrant son rôle central dans les voies de formation des OS dans l'atmosphère. De même, aucun grossissement n'est observé si  $\text{NH}_4^+$  est substitué par  $\text{Na}^+$  (particules d'ensemencement de sulfate de sodium) montrant l'importance de la composition chimique des particules pouvant conduire à la formation d'OS.

Initialement, un intermédiaire réactionnel est formé lors de l'ouverture de cycle par catalyse par  $\text{H}^+$  ou  $\text{NH}_4^+$  de l'époxyde. Cette étape est cinétiquement limitante (Minerath et al., 2009a). Ensuite, une substitution nucléophile ( $\text{S}_\text{N}1$ ) par l'ion sulfate permet la formation d'OS (Eddingsaas et al., 2010 ; Surratt et al., 2010). Une deuxième voie de formation par une substitution nucléophile de type 2 est également proposée (Lal et al., 2012). La figure I. 21 propose un mécanisme de formation des deux isomères OS de  $M = 250 \text{ g.mol}^{-1}$  à partir de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et  $\text{HSO}_4^-$  en condition acide.

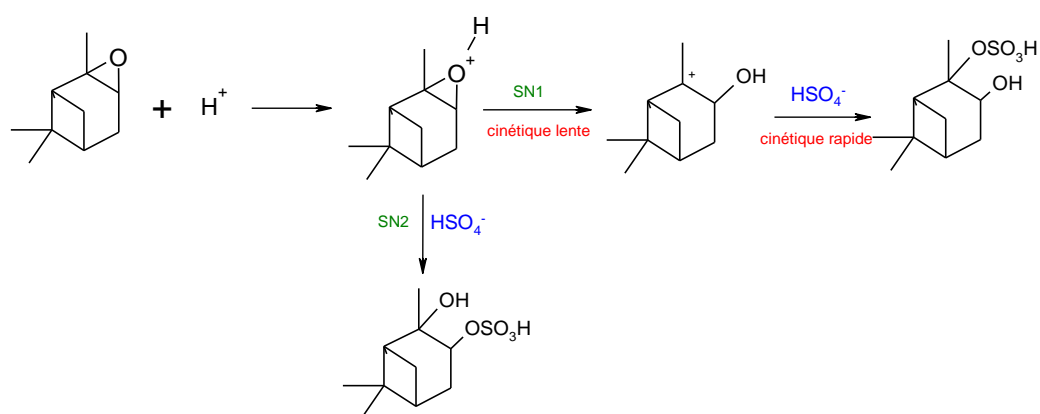
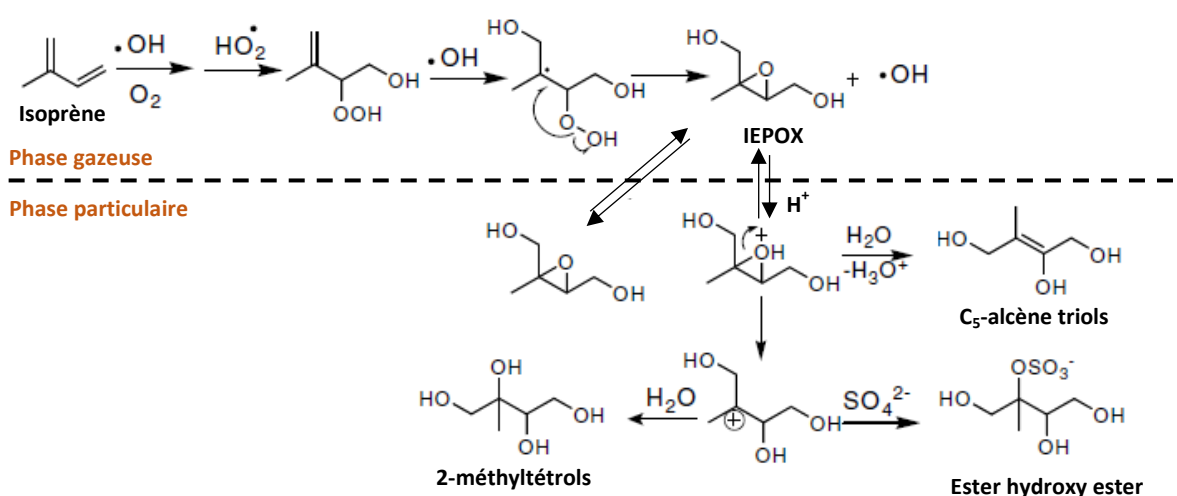


Figure I. 21. Proposition de mécanisme de formation d'OS issus de la réaction de l' $\alpha$ -pinène oxyde en présence d'acide sulfurique (d'après Lal et al., 2012)

La présence d'eau au sein de l'aérosol atmosphérique peut agir comme un bon nucléophile dans ce mécanisme et rentrer en compétition avec la formation d'OS par la voie époxyde, en formant des composés diols (**Minerath et al., 2009a**). Cette compétition entre l'eau et le groupement sulfate est aussi observée lors de l'ouverture de cycle de l'IEPOX par catalyse acide (**Surratt et al., 2010**). La **figure I. 22** montre la formation des 2-méthyltétrols (attaque nucléophile :  $\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'ester hydroxy sulfate (attaque nucléophile :  $\text{SO}_4^{2-}$ ) par catalyse acide de l'IEPOX. De récentes études en chambre de simulation atmosphérique ont montré l'augmentation de la concentration d'OS dérivés de l'isoprène sous condition humide (**Zhang et al., 2011 ; Zhang et al., 2012b**). Ceci souligne le rôle complexe de l'eau dans les processus de formation des OS.



**Figure I. 22. Mécanisme de formation de l'AOS lors de l'oxydation de l'isoprène en condition acide (Surratt et al., 2010)**

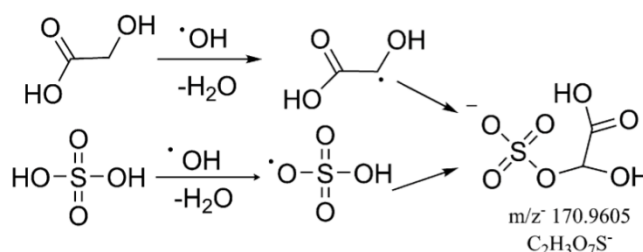
Cependant, Drozd et al. (**2013**) montrent que la formation d'OS n'est pas possible dans l'environnement à partir de la réaction de dérivés époxydes de monoterpènes. Néanmoins, cette étude est seulement basée sur des observations de changement de couleur de la solution d'acide sulfurique en phase aqueuse, d'absorption des époxydes et du grossissement de l'AOS en phase particulaire. Ces résultats illustrent bien qu'il est indispensable de réaliser des analyses du milieu réactionnel à l'échelle moléculaire par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem afin de mener à bien ces études mécanistiques grâce aux très faibles limites de détection et les nombreuses informations structurales obtenues à l'aide de cette technique. La contradiction entre certaines études sur les voies de formation d'OS par estérification d'un groupement hydroxyle ou carbonyle ou par ouverture de cycle d'un époxyde montre l'importance de mener à bien de nouvelles études mécanistiques afin d'expliquer la formation des organosulfates dans l'atmosphère.

Une voie radicalaire est également envisagée dans les mécanismes possibles de formation de ces composés atmosphériques.

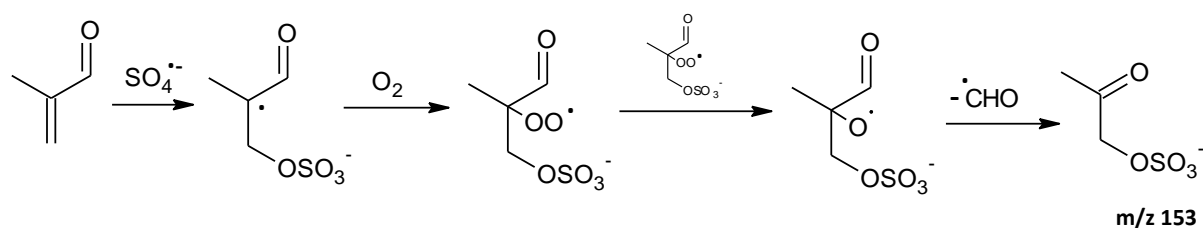
### I. 3. 3. c. Formation par le radical sulfate

Le radical sulfate peut se former dans l'atmosphère lors de l'oxydation en phase aqueuse d'espèces soufrées ( $S^{IV}$ ) en présence de métaux de transition tels que le manganèse (**Rudzinski et al., 2009**) ou en présence d'oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène (**Herrmann, 2003**). Une autre source du radical sulfate est la réaction de l'ion sulfate avec le radical OH (**Herrmann, 2003**). Jiang et al. (**1992**) proposent une constante de cinétique de  $1,4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour la réaction entre l'acide sulfurique et le radical OH en phase aqueuse.

En plus des différentes voies de formation proposées ci-dessus, les OS peuvent également se former par photochimie par des réactions radicalaires initiées par l'arrachement de l'atome d'hydrogène de l'acide sulfurique par le radical OH (**Nozière et al., 2010 ; Perri et al., 2010 ; Darer et al., 2011 ; Schindelka et al., 2013**). Récemment, la formation d'organosulfates sous irradiation a été rapportée lors de l'étude de la réaction hétérogène entre le glyoxal et des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium en chambre de simulation atmosphérique (**Galloway et al., 2009**). Ce mécanisme réactionnel prouve la formation d'OS en condition neutre par activation photochimique (**Galloway et al., 2009**). Les OS n'ont pas été mis en évidence, même en condition acide, en absence de lumière, indiquant l'importance potentielle du radical sulfate dans la compréhension de la formation des OS dans l'atmosphère. Des études récentes ont mis en évidence la formation d'OS en phase aqueuse par addition du radical sulfate (**Nozière et al., 2010 ; Perri et al., 2010 ; Schindelka et al., 2013**). La **figure I. 23** présente la formation de l'organosulfate  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_7\text{S}$  par un mécanisme réactionnel de type radical-radical initié par le radical OH en phase aqueuse.



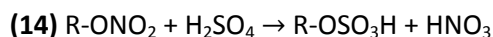
**Figure I. 23. Proposition de mécanisme de formation d'OS de type radical-radical en phase aqueuse (Perri et al., 2010)**



Le rôle du radical sulfate dans la compréhension de la formation et le vieillissement de l'AOS est ainsi particulièrement important en particulier dans la phase aqueuse des aérosols atmosphériques (**Schindelka et al., 2013**). Cette voie de formation des OS pourrait expliquer la présence de ces composés dans les gouttelettes nuageuses (**Pratt et al., 2013**) ou dans les eaux de pluies (**Atlieri et al., 2009**).

Les organonitrates (ON), de structure  $R-ONO_2$ , sont des composés également mis en évidence dans la fraction particulaire atmosphérique (**Day et al., 2010**), particulièrement dans des atmosphères polluées en  $NO_x$ . L'oxydation des alcanes, alcènes ou encore des aromatiques peut conduire à la formation de ces composés. Cependant, une humidité relative importante ou la présence de sulfate

peut conduire à une dégradation de ces composés (Day et al., 2010 ; Darer et al., 2011). En effet, l'attaque nucléophile du groupement sulfate sur le carbone qui porte le groupement nitrate peut ainsi être une voie supplémentaire de formation des OS dans l'atmosphère (Darer et al., 2011 ; Hu et al., 2011).



Cette réaction a été mise en évidence dans l'étude de Darer et al., (2011) en observant la formation d'organonitrates à partir de réaction entre 1M de nitrate et le 2-méthyl-2,3-époxy-1,4-butanediol. Lorsque la totalité de l'époxy diol est consommée, l'ajout de sulfate de sodium permet la formation d'OS et de NOS, prouvant l'attaque nucléophile du sulfate sur le groupement nitrate (Figure I. 25).

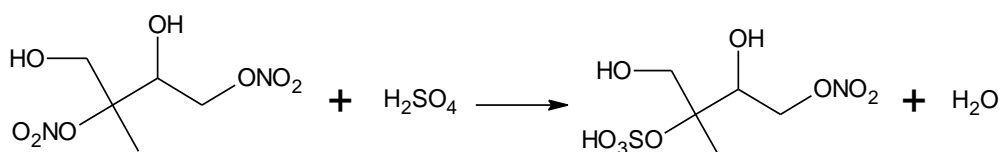


Figure I. 25. Proposition de substitution nucléophile du groupement nitrate dans la formation d'un nitrooxy organosulfate à partir d'un organonitrate (Darer et al., 2011)

Cependant, d'après l'étude théorique de Hu et al. (2011), les organosulfates, tout comme les organonitrates, ne sont pas thermodynamiquement stables et peuvent être hydrolysés pour former un alcool. Mais dans les conditions d'acidité de l'AOS et en prenant en compte leur temps de vie dans l'atmosphère, seul les organonitrates tertiaires seraient ainsi susceptibles d'être hydrolysés dans l'atmosphère (Hu et al., 2011).

Il convient de souligner que d'autres mécanismes de formation d'OS ont été proposés tels que l'addition électrophile de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur une double liaison aliphatique (Liggio et Li, 2006) ou l'addition de  $\text{SO}_3$  par un processus radicalaire (Surratt et al., 2007). Des mécanismes non proposés actuellement sont envisageables dans l'atmosphère puisque la formation des organosulfates aromatiques n'est toujours pas élucidée à l'heure actuelle. Même si ces différents mécanismes ont montré la formation d'OS en laboratoire, il subsiste encore beaucoup d'incertitudes sur ces processus en conditions atmosphériques.



## I. 4. Motivation de l'étude

La formation d'aérosols organiques secondaires issus des émissions importantes de précurseurs biogéniques en interaction avec des masses d'air polluées est un enjeu majeur de la recherche actuelle en chimie atmosphérique. Les organosulfates, mis en évidence récemment en quantités importantes dans l'aérosol ambiant, pourraient être des traceurs importants de ces processus atmosphériques. De nombreux débats dans la littérature montrent que nos connaissances sont encore lacunaires sur l'identification des organosulfates présents dans l'atmosphère, sur leurs concentrations, sur les principaux précurseurs de ces espèces « mixtes », sur leurs différentes voies de formation ou encore sur les paramètres physico-chimiques clés ayant un impact sur ces mécanismes.

Face à ces questions émergentes, au cœur de la problématique de l'aérosol atmosphérique, l'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à décrire les mécanismes réactionnels de formation et de vieillissement de l'AOS en menant à bien des études cinétiques et mécanistiques sur les processus de formation des organosulfates à l'interface gaz-particules. Ce choix est notamment motivé par le fait que la formation d'OS a été identifiée comme potentiellement importante en terme de transfert de carbone en phase condensée. De ce fait, ce travail de thèse s'est articulé autour de quatre objectifs principaux :

- ✓ Développement d'une méthodologie expérimentale, applicable à d'autres systèmes chimiques tels que la formation de dimères, pour étudier la formation d'organosulfates en laboratoire dans des conditions simplifiées. Le but de ce développement est de simplifier le milieu réactionnel, en isolant individuellement chaque réaction multiphasique, dans le but de proposer des mécanismes réactionnels directement extrapolables à l'atmosphère,
- ✓ Etude cinétique de formation d'organosulfates d'origine biogénique par réactions hétérogènes entre des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène et des particules modèles de sulfate d'ammonium dans le but de proposer des données directement utilisables dans les modèles atmosphériques,
- ✓ Caractérisation des phases gazeuse et particulaire respectivement par spectrométrie de masse à transfert protonique et par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse. Il est, en effet, indispensable de décrire l'évolution du milieu réactionnel complet (phase gazeuse et particulaire) à l'échelle moléculaire afin de proposer des mécanismes réactionnels conduisant à la formation d'organosulfates,

- ✓ Etude cinétique de formation d'organosulfates d'origine biogénique dans le but de proposer des données directement utilisables dans les modèles atmosphériques, Etude de réactions hétérogènes entre des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène et des particules modèles de sulfate d'ammonium.
- ✓ Identification de paramètres clés ayant un impact sur ces différents mécanismes.

La stratégie expérimentale pour mettre en évidence la formation d'organosulfates et caractériser ces derniers est basée sur l'utilisation de deux approches complémentaires. Dans un premier temps, une étude des réactions d'intérêts en réacteur quasi-statique a permis de simplifier les conditions expérimentales et d'étudier les voies de formation d'organosulfates en isolant individuellement les réactions multiphasiques. Afin de proposer les différents mécanismes réactionnels, une méthodologie analytique a été développée au laboratoire avec Hélène Budzinski afin de quantifier les organosulfates formés lors des différentes réactions et de déterminer leur structure moléculaire. Dans un second temps, une étude en chambre de simulation atmosphérique, en collaboration avec Jean-François Doussin et Aline Gratien du Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil, a permis de confronter et confirmer les résultats obtenus en réacteur quasi-statique en conditions plus réalistes.



## ***Partie II. Matériel et méthodes***



## PARTIE II. Matériel et méthodes

L'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, en raison de son fort potentiel à former des aérosols organiques secondaires, des taux élevés de ses émissions atmosphériques et également du fait de la disponibilité commerciale de certains de ses produits d'oxydation, a progressivement acquis le statut de système modèle pour simuler et étudier la formation et le vieillissement de l'AOS comme en témoigne la richesse de la littérature à son sujet (Yu et al., 1999 ; Jaoui et Kamens, 2003 ; Winterhalter et al., 2003 ; Berndt et al., 2003 ; Iinuma et al., 2004 ; Claeys et al., 2007 ; Ng et al., 2007 ; Yu et al., 2008 ; Camredon et al., 2010 ; Eddingsaas et al., 2012 ; Pfaffenberger et al., 2013). Comme il a été montré dans la partie I, la formation d'organosulfates a été largement démontrée à partir d'expériences d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène ou directement à partir de produits d'oxydation de ce composé (Iinuma et al., 2007b ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Nozière et al., 2010 ; Lal et al., 2012). Cependant, les mécanismes de formation des organosulfates ne sont toujours pas bien compris actuellement et encore moins caractérisés cinétiquement. Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est de fournir des données cinétiques et mécanistiques de formation d'organosulfates. Pour cela, une étude au niveau moléculaire de la formation d'organosulfates, au cours du temps, est indispensable.

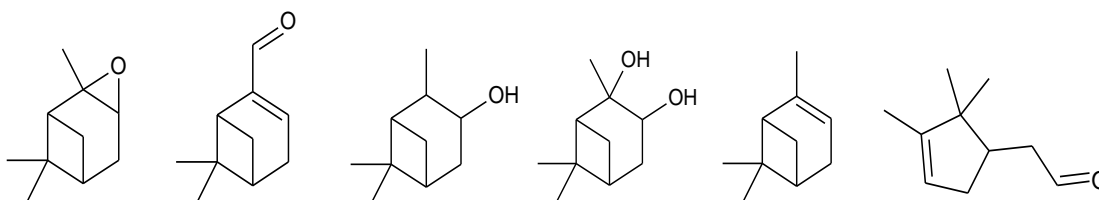
Pour cela, deux stratégies complémentaires ont été mises en place afin de confronter les différents résultats : une étude en réacteur quasi-statique afin de simplifier au maximum les processus étudiés dans le but de mieux les comprendre et une étude en chambre de simulation atmosphérique afin de se placer dans des conditions plus réalistes et de confronter et valider les premiers résultats obtenus. Considérant la complexité chimique de l'AOS, l'originalité de ce travail a été de simplifier le milieu réactionnel et d'isoler individuellement chaque réaction multiphasique à étudier en se focalisant directement sur des produits d'oxydation de première génération de l' $\alpha$ -pinène.

Pour répondre à ces objectifs, une méthodologie expérimentale et analytique a fait l'objet de développements spécifiques. L'originalité et la force de l'approche développée ici résident dans l'analyse complète du milieu réactionnel. Le suivi de la phase gazeuse est réalisé, en ligne, par spectrométrie de masse à transfert protonique et la composition chimique des particules est caractérisée, après réaction, par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse. L'ensemble des instruments et des protocoles qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail de thèse ainsi que leurs différentes étapes d'optimisation et de validation sont présentés dans cette deuxième partie.

## II. 1. Choix des réactifs

### II. 1. 1. Les précurseurs gazeux des organosulfates

Le choix des précurseurs gazeux de formation des organosulfates s'est ainsi basé sur deux critères complémentaires. Ce sont à la fois des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, précurseur majeur d'AOS et composé incriminé dans la formation d'organosulfates, et des composés chimiques portant des groupements fonctionnels susceptibles de réagir à la surface des particules. La **figure II. 1** présente les différents COV sélectionnés dans cette étude. Cette étude s'est principalement focalisée sur la réaction entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et des particules modèles de sulfate d'ammonium plus ou moins acidifiées. La réactivité avec les autres précurseurs gazeux a également été entreprise afin d'étudier la contribution relative des différents groupements fonctionnels sur la formation d'organosulfates.



**Figure II. 1.** COV sélectionnés dans le cadre de cette étude. De gauche à droite : l' $\alpha$ -pinène oxyde, le myrténal, l'isopinocamphéol, le pinanediol, l' $\alpha$ -pinène et l'aldéhyde campholénique

Ainsi, l'impact des fonctions chimiques époxyde, aldéhyde, alcool, diol et alcène a pu être étudié dans cette étude afin de comprendre les voies réactionnelles privilégiées de formation d'organosulfates à partir de l' $\alpha$ -pinène et leurs différentes contributions. En effet, des études ont mis en évidence le rôle majeur des époxydes dans la formation d'organosulfates (**Iinuma et al., 2009 ; Minerath et al., 2009a ; Surratt et al., 2010 ; Nguyen et al., 2014a**). L'aldéhyde campholénique, produit d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde en condition acide, a également été sélectionné afin d'étudier son rôle potentiel dans la formation d'organosulfates (**Iinuma et al., 2009**). A l'heure actuelle, les voies de formation des OS à partir d'alcool ne sont pas avérées et les résultats de certaines études sont en désaccord (**Minerath et al., 2008 ; Li et Jang., 2013**); c'est pourquoi un dérivé hydroxylé de l' $\alpha$ -pinène a également été étudié : l'isopinocamphéol. La fonction diol a également été étudiée en considérant le pinanediol qui a déjà été observé au sein de l'AOS biogénique (**Pio et al., 2001**) et pourrait être impliqué dans les voies de formation de ces composés dans l'atmosphère (**Surratt et al., 2008**). Enfin, l' $\alpha$ -pinène a également été sélectionné afin d'étudier

la formation d'OS à partir de l'ozonolyse de ce composé mais également pour étudier l'attaque nucléophile du groupement sulfate directement sur la double liaison. La pureté des précurseurs gazeux, présentés ci-dessus, a été vérifiée par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Cette étape est primordiale afin de s'assurer de la validité de nos résultats, en particulier pour l'aldéhyde campholénique puisque sa pureté n'est pas certifiée par le fournisseur. Aucun problème de pureté n'a été observé sur les COV étudiés à l'exception de l'aldéhyde campholénique. Un mélange complexe d'une dizaine de composés a été observé, ne permettant pas de travailler de façon satisfaisante avec ce composé. Les expériences réalisées avec ce précurseur ne seront donc pas présentées dans ce manuscrit puisqu'il est difficile de savoir si la réactivité observée est due uniquement à ce composé ou à de nombreuses impuretés présentes dans le flacon.

## II. 1. 2. Les particules modèles

Dans le cas d'études simplifiées en laboratoire, des particules modèles sont utilisées pour étudier les processus atmosphériques. Des particules de sulfate d'ammonium, représentant une composante importante de l'aérosol atmosphérique, ont été sélectionnées dans notre étude afin de mener les expériences de formation des organosulfates. En effet, la fraction fine de l'aérosol inorganique est dominée par le sulfate ou le nitrate d'ammonium (**Zhang et al., 2007**). L'acidité des particules est un paramètre primordial pour le rendement de formation d'AOS mais aussi car les mécanismes proposés pour la formation d'OS sont pour la plupart catalysés en milieu acide (**Hallquist et al., 2009**). Ainsi, l'acide sulfurique a également été utilisé afin de faire varier ce paramètre et étudier l'impact de l'acidité des particules sur la formation d'OS. Les particules modèles sont générées par nébulisation d'une solution aqueuse à l'aide d'un système atomiseur/dessiccateur (TSI, modèle 3075), présenté dans la **figure II. 2**. Les compositions des solutions aqueuses utilisées pour générer les particules modèles dans cette étude sont présentées ci-dessous :

- ✓  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,03/0,05 M pour générer les particules appelées particules « forte acidité »
- ✓  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06/0,005 M pour générer les particules appelées particules « faible acidité »
- ✓  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 M pour générer les particules appelées particules « neutres » ou « sans ajout d'acide sulfurique »



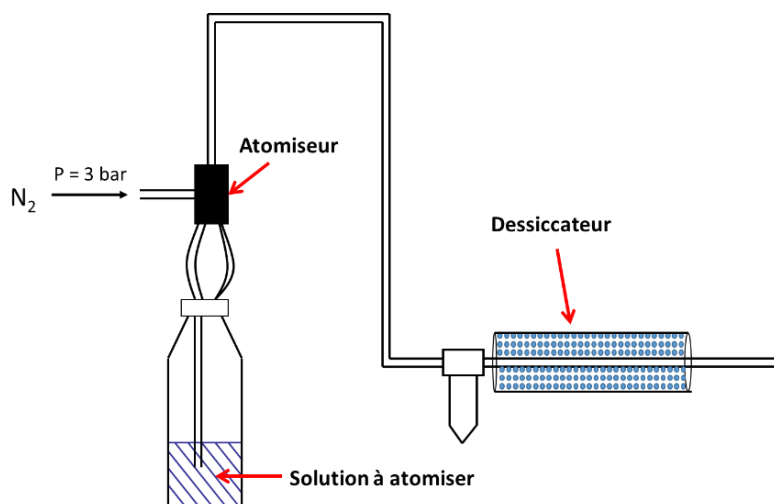


Figure II. 2. Schéma de la génération des particules d'ensemencement

Les distributions granulométriques des particules modèles générées dans cette étude, indiquent que leur taille était inférieure à  $1\ \mu\text{m}$  (cf. paragraphe II. 3. 2), en accord à la taille submicronique des AOS dans l'atmosphère. Les différents composés utilisés dans cette étude sont listés dans le **tableau II. 1**.

Composés chimiques	Fournisseur	Pureté
<b>Précurseurs gazeux</b>		
$\alpha$ -pinène	Sigma-Aldrich	98 %
$\alpha$ -pinène oxyde	Sigma-Aldrich	97 %
Isopinocamphéol	Sigma-Aldrich	97 %
Myrténal	Sigma-Aldrich	98 %
Pinanediol	Sigma-Aldrich	99 %
Aldéhyde campholénique	Sigma-Aldrich	-
<b>Particules modèles</b>		
Sulfate d'ammonium	Sigma-Aldrich	99,999 %
Acide sulfurique	Sigma-Aldrich	99,999 %

Tableau II. 1. Récapitulatif des produits chimiques utilisés dans les expériences de réactivité

## II. 2. Etude de la formation d'OS en chambre de simulation atmosphérique (LISA-Créteil)

Ce projet de collaboration a permis, dans un premier temps, d'étudier la formation d'organosulfates lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules modèles d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées. Dans un second temps, ce projet s'est concentré sur l'étude de la réaction de l' $\alpha$ -pinène oxyde en présence de particules d'ensemencement dans différentes conditions d'acidité et d'humidité relative. En effet, de nombreuses études ont montré dans la littérature que les composés époxydes étaient des précurseurs importants d'OS dans l'atmosphère. Des expériences à partir d'autres précurseurs gazeux (myrténal et aldéhyde campholénique) ont également été étudiées. Ces expériences ont été effectuées en chambre de simulation atmosphérique et se sont déroulées au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA) à Créteil du 29 novembre 2013 au 20 décembre 2013 en collaboration avec Aline Gratien et Jean-François Doussin.

### II. 2. 1. La chambre de simulation atmosphérique CESAM

La chambre de simulation atmosphérique CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique), dédiée à l'étude de processus atmosphériques multiphasiques (**Wang et al., 2011**), est un outil de choix pour étudier la formation et le vieillissement de l'aérosol organique secondaire. CESAM est un réacteur en acier inoxydable d'un volume de  $4,2 \text{ m}^3$  (**Figure II. 3**) qui permet de travailler à des concentrations suffisamment basses (de l'ordre du ppb) pour que les processus étudiés soient représentatifs des conditions atmosphériques réelles. De plus, les parois de CESAM, en acier inoxydable qui limitent l'accumulation de charges électrostatiques, permettent une durée de vie de l'aérosol de plusieurs heures voire quelques jours (**Wang et al., 2011**), compatible avec les études de vieillissement de l'AOS. La rigidité des parois permet également d'atteindre un vide secondaire ( $4 \times 10^{-4} \text{ mbar}$ ) afin d'éliminer les différents composés présents dans la chambre et de limiter les éventuels effets mémoires d'une expérience à l'autre. Le corps de l'enceinte est entièrement doublé permettant la circulation de fluides caloporteurs composés d'un mélange 60 % mono éthylène glycol et 40 % eau (Kryo 30, Lauda) afin de réguler la température du mélange réactionnel tout au long de l'expérience.

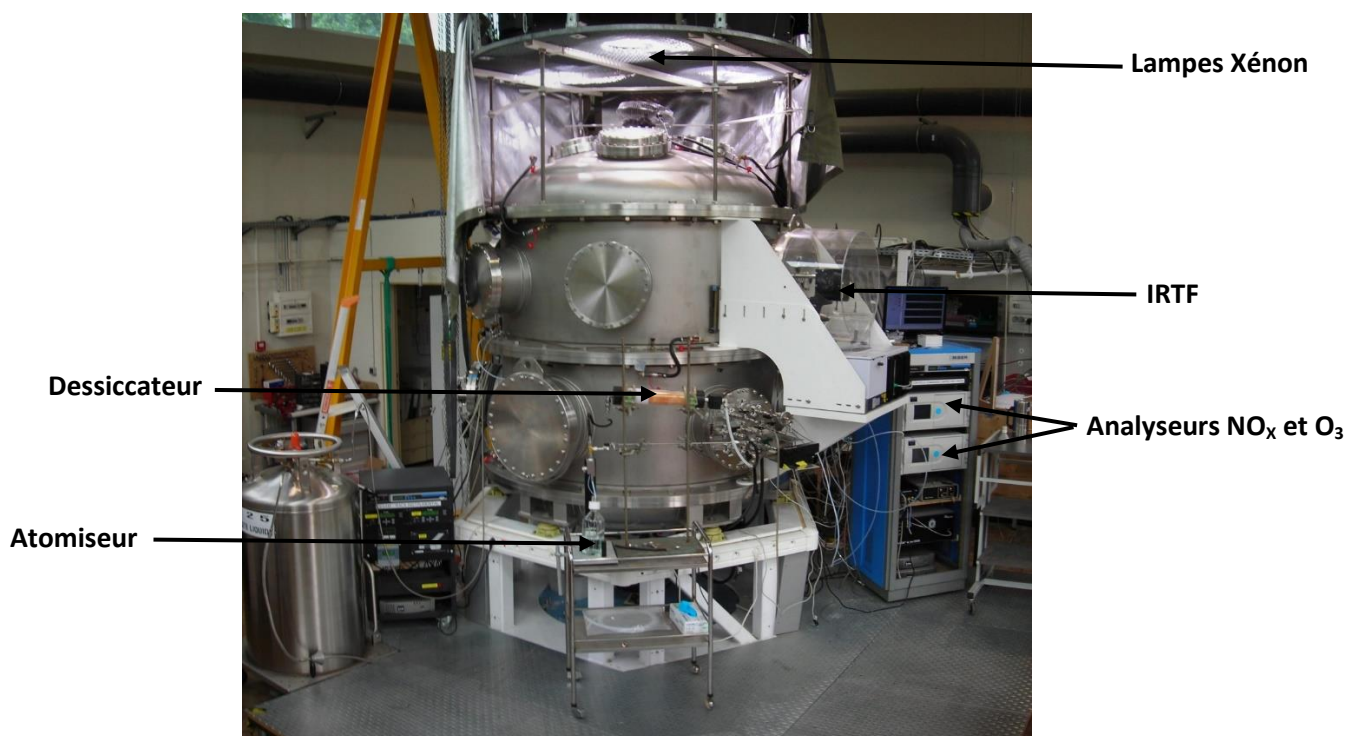


Figure II. 3. Chambre de simulation atmosphérique CESAM du LISA

La présence de nombreux flasques permet à la fois l'introduction et le prélèvement des différentes espèces chimiques et la connexion des instruments de mesure pour la caractérisation et le suivi temporel du milieu réactionnel. Les différents composés chimiques sont introduits via des cannes d'injection. Un ventilateur, placé au fond de CESAM, permet d'homogénéiser rapidement le milieu réactionnel. De plus, l'introduction de vapeur d'eau dans le réacteur permet de faire varier l'humidité relative et ainsi pouvoir étudier son influence sur les différentes réactions étudiées.

CESAM est donc un outil particulièrement intéressant pour l'étude de la formation et du vieillissement de l'aérosol.

## II. 2. 2. Instrumentation

### II. 2. 2. a. Mesure des paramètres physiques

La pression absolue à l'intérieur du réacteur est mesurée en continu à l'aide de deux jauges de pression. Un baratron® de MKS™ (MKS, 622A et MKS, 626A) permet d'enregistrer la pression jusqu'à  $1,5 \times 10^{-3}$  bar. Par ailleurs, une jauge de pression Combi Gauge Inficon™ (Sky Hot company) couplée

avec un baratron de Combivac® IT23 (Leybold Company) permet d'enregistrer la pression dans CESAM de  $1,5$  à  $1 \times 10^{-8}$  bar. Un dispositif développé au LISA permet, à l'aide de régulateurs de débits massiques, de maintenir la pression constante tout au long des expériences malgré les divers prélèvements. En effet, dans nos expériences, un mélange 80/20 (v/v) d'azote et d'oxygène est introduit à un débit dit « de compensation », automatiquement régulé en fonction des prélèvements en cours, et permet de maintenir la pression constante à l'intérieur du réacteur. La valeur de ce débit de compensation est enregistrée durant toute la durée de l'expérience et sera, par la suite, utilisée lors du traitement des données (cf. paragraphe II. 2. 6. a) afin de corriger l'effet de la dilution sur les concentrations mesurées.

Un transmetteur à microprocesseur Vaisala HUMICAP® de HMP234 (Vaisala Oyj, Finlande) est connecté à CESAM pour mesurer la température et l'humidité relative à l'intérieur du réacteur. Cette jauge a été spécialement conçue pour des mesures dans un milieu pressurisé ou sous vide. Elle a une échelle de mesure de 0 à 100 % pour l'humidité relative avec une précision de 3 % et de - 40 °C à 180 °C pour la température avec une précision de 0,1 °C à 20 °C.

### **II. 2. 2. b. Caractérisation de la phase gazeuse**

L'évolution de la phase gazeuse a été suivie par deux techniques complémentaires (spectrométrie infrarouge et spectrométrie de masse). Ces deux techniques, dont le principe est très différent, permettent d'obtenir des informations complémentaires sur la composition chimique de la phase gazeuse du milieu réactionnel au cours des expériences de réactivité dans CESAM.

#### **✓ Mesure par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

Le développement de la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier a permis d'améliorer considérablement la détection des espèces traces atmosphériques, permettant une meilleure résolution, un meilleur rapport signal-sur-bruit et une meilleure sensibilité. En effet, l'IRTF couplée à une cellule à long trajet optique permet de détecter des composés présents à des rapports de mélange de quelques ppbv et d'identifier *a minima* les fonctions chimiques des espèces étudiées. Cette technique offre la possibilité d'identifier les différents composés mesurés dans un mélange réactionnel complexe si leur spectre de référence est connu.

Le spectromètre Bruker™ Tensor 37® (BRUKER OPTIK GMBH) instrumenté sur CESAM et utilisé dans

ce travail est constitué d'un interféromètre stabilisé, d'une séparatrice en KBr, d'un détecteur mercure cadmium tellure (MCT) refroidi à l'azote liquide et d'une source globar (IR moyen et IR proche), permettant l'acquisition de spectres de 650 à 5000  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectromètre IRTF est placé à l'extérieur de la chambre sur une plateforme rigide solidaire du corps de celle-ci au niveau intermédiaire, afin de limiter les effets des vibrations provenant du système de pompage ou du ventilateur. Cette voie d'analyse est composée d'une cellule multiréflexion, ou cellule de White (**White, 1976**), qui permet au faisceau lumineux de traverser plusieurs fois le mélange gazeux, et ainsi d'augmenter le trajet optique, permettant un net gain en terme de sensibilité de la mesure. La cellule de White est composée de trois miroirs d'or de haute réflectivité (environ 97 %) : un miroir rectangle dit de « front », d'une dimension de 0,2 x 0,4 m et deux miroirs jumeaux sphériques de diamètre 0,2 m. Ils sont installés face à face sur deux flasques à l'intérieur de la chambre atmosphérique. Ces miroirs ont été réglés de façon à avoir jusqu'à 47 points focaux, permettant d'obtenir un trajet optique total de 192 m dans le réacteur.

A une longueur d'onde donnée  $\lambda$ , l'absorption  $A_i(\lambda)$  du rayonnement IR par un composé  $i$  de concentration  $C_i$  dans une cellule de longueur  $L$  est définie par la loi de Beer-Lambert (Equation 1) :

$$A_i(\lambda) = \sigma_i(\lambda) \times L \times C_i = -\ln(T_i(\lambda)) \quad \text{(Equation 1)}$$

Avec  $A_i(\lambda)$ : l'absorbance (sans unité) à la longueur d'onde  $\lambda$

$C_i$ : la concentration du composé  $i$  (en  $\text{molécules.cm}^{-3}$ )

$\sigma_i(\lambda)$ : la section efficace d'absorption de l'espèce  $i$  (en  $\text{cm}^2.\text{molécule}^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda$

$L$ : la longueur du trajet optique (en cm)

$T_i(\lambda)$ : la transmittance (sans unité)

Lorsqu'il est utilisé pour détecter des composés de très faibles concentrations, le détecteur infrarouge peut être une source importante de bruit dans la mesure. En effet, à température ambiante, celui-ci émet naturellement du rayonnement infrarouge qui s'ajoute au signal détecté. Il est possible de réduire la quantité d'infrarouge émis par le détecteur en le refroidissant avec de l'azote liquide. C'est grâce à cette technique qu'il est possible d'atteindre une limite de détection de quelques ppbv.

Une partie du trajet optique du rayonnement infrarouge (environ 2 m) se situe à l'extérieur de la chambre dans un caisson transparent. Le rayonnement infrarouge est guidé jusqu'au détecteur par des optiques de transfert. Ce caisson est balayé en continu par de l'azote, obtenu par évaporation d'azote liquide comprimé, avec un débit constant de 100  $\text{L.h}^{-1}$ . Ce balayage permet de purger les gaz atmosphériques présents dans la partie externe de CESAM qui pourraient perturber nos mesures et

diminuer nos limites de détection tels que CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ...

Au cours de ce travail, les spectres d'absorption infrarouge ont été mesurés de 600 à 5000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 0,5 cm<sup>-1</sup>. L'acquisition a été effectuée en continu en enregistrant une moyenne de 100 spectres toutes les 5 minutes. Malgré des limites de détection de l'ordre du ppbv, beaucoup d'espèces traces restent indétectables dans nos conditions par cette technique analytique à cause de leurs trop faibles concentrations dans la chambre. C'est pour cela qu'un spectromètre de masse à transfert protonique, ayant des limites de détection de l'ordre du pptv, a également été connecté à CESAM permettant une analyse plus complète de la phase gazeuse.

#### ✓ Mesure par spectrométrie de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS)

L'évolution de la phase gazeuse a ainsi également été suivie temporellement par spectrométrie de masse à transfert protonique. Au cours de cette étude, deux PTR-TOF-MS (Serie II, Kore) ont été utilisés, dans un premier temps, afin d'effectuer une intercalibration entre l'instrument d'EPOC et celui du LISA (**Cf. paragraphe II. 2. 3**). Dans un second temps, seul celui du LISA a été utilisé afin de suivre l'évolution de la phase gazeuse au cours des expériences de réactivité lors de cette collaboration. Un schéma de principe de cet instrument est présenté **figure II. 4**.

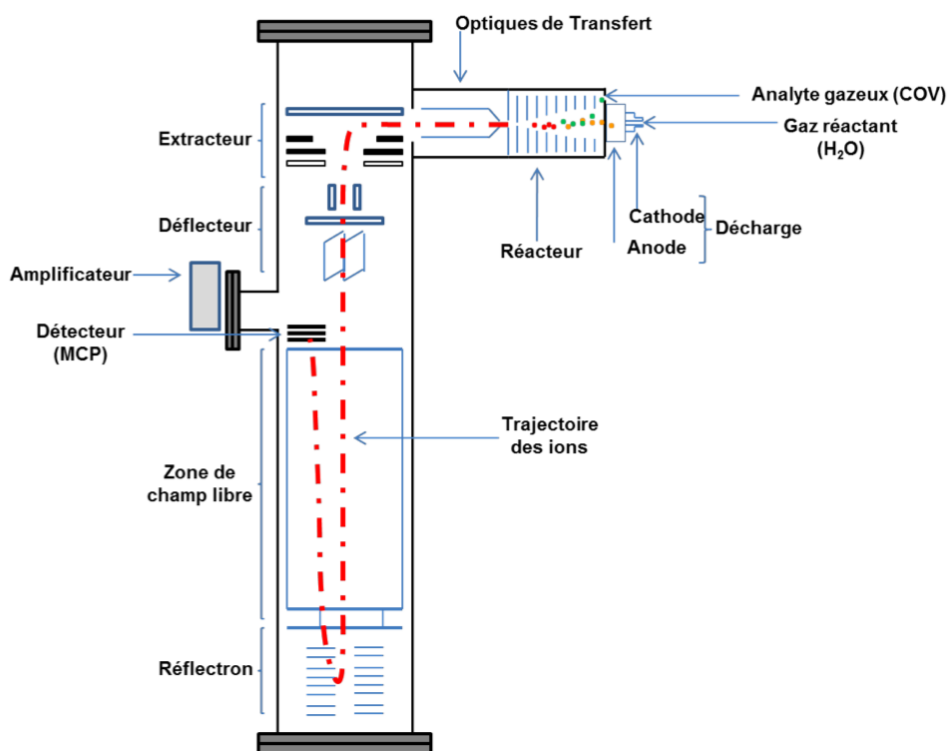


Figure II. 4. Schéma de principe du PTR-TOF-MS

Le PTR-TOF-MS est une technique d'analyse permettant l'analyse en temps réel des COV via une ionisation chimique. Le principe repose sur un transfert de proton entre un ion hydronium ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) et un COV. Cette ionisation dite « douce » permet de limiter les processus de fragmentation. Les spectres de masse obtenus sont alors « simples », ce qui permet l'analyse et l'identification de mélanges complexes de COV dans l'air ambiant ou lors d'expériences de réactivité en laboratoire. Cependant, cette protonation dépend du composé et plus précisément de son affinité protonique. Plus celle-ci est élevée, plus son ionisation sera efficace. Un COV ayant une affinité protonique (AP) inférieure à celle de l'eau, c'est à dire  $166,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , ne pourra pas être détecté par cette méthode.

Le PTR-TOF-MS est constitué d'une source d'ions qui produit les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , d'un réacteur appelé également tube de drift où la réaction de transfert de proton s'effectue, d'un analyseur à temps de vol dans lequel s'effectue la séparation des ions  $\text{RH}^+$  et enfin d'un détecteur. Dans les deux instruments utilisés au cours de ce travail, la décharge, composée d'une anode et d'une cathode permet la production d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  par ionisation d'un mélange d'eau milliQ en phase gazeuse. Cette ionisation peut avoir lieu grâce à l'application d'une haute tension entre ces deux entités. La quantité d'eau injectée dans le système est ajustée par une vanne Millimite. La bouteille d'eau milliQ est maintenue en permanence à une température de 308 K. La pression au niveau de la décharge utilisée au cours de ces expériences varie d'une gamme allant de 1,0 à 1,3 Torr. Ces ions sont ensuite transférés dans le tube de drift, d'une longueur de 9,5 cm, dans lequel se déroule la protonation des analytes. Des anneaux concentriques disposés sur l'ensemble de la longueur du réacteur permettent l'établissement d'un champ électrique graduel. Les COV protonés sont ainsi accélérés à l'intérieur du réacteur puis transférés vers l'analyseur à temps de vol. La pression à l'intérieur du tube de drift est ajustable et fixée entre 0,9 et 1,1 Torr au cours de ces expériences. La valeur  $E/n$ , où  $E$  est le gradient de tension par cm dans le réacteur du PTR-TOF-MS et  $n$  le nombre de molécules. $\text{cm}^{-3}$  à l'intérieur de celui-ci, est très importante. Si  $E/n$  est trop élevé, la molécule subira des collisions énergétiques trop importantes qui vont amener à une fragmentation de celle-ci et ainsi à une complexification du spectre de masse. A faible valeur d' $E/n$  et en fonction de la teneur d'eau, il est possible de favoriser la formation de clusters d'eau. Ce phénomène n'est pas nécessairement un problème à condition que l'analyte d'intérêt ait une affinité protonique supérieure à celle du dimère de l'eau (environ  $808 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Une valeur idéale de ce rapport est environ 130 Townsend (Td). L'équation 2, ci-dessous, présente le calcul permettant de déterminer la valeur  $E/n$  :

$$\frac{E}{n} = \frac{PTR_{\text{entry}} - PTR_{\text{exit}}}{L_{\text{réacteur}}} \times \frac{1.10^{17}}{P_{\text{réacteur}} \times 3,24.10^{16}} \quad (\text{Equation 2})$$

Avec :  $PTR_{\text{entry}}$  = Tension à l'entrée du réacteur (en V)

$PTR_{\text{exit}}$  = Tension à la sortie du réacteur (en V)

$P_{\text{réacteur}}$  = Pression dans le réacteur (en Torr)

$L_{\text{réacteur}}$  = la longueur du réacteur (ici, 9,5 cm)

1 Townsend =  $1.10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

1 Torr =  $3,24.10^{16} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$

Des optiques de transfert permettent de créer une zone de pression intermédiaire entre le réacteur (environ 1 Torr) et l'analyseur à temps de vol (environ  $10^{-7}$  Torr). Cette section est pompée à l'aide d'une pompe turbomoléculaire à un débit de  $255 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  permettant d'atteindre un vide intermédiaire d'environ  $10^{-4}$  Torr. Les ions arrivent ensuite en entrée du tube de vol sur l'extracteur, constitué d'une succession de plaques réglées à des potentiels différents, conduisant à l'extraction pulsée de ces derniers. Ceux-ci sont guidés par le déflecteur, composé de deux paires de plaques déflectrices, permettant d'ajuster la trajectoire du faisceau d'ions. Le réglage de ces plaques est très important et impactera significativement la quantité d'ions collectés par le détecteur et ainsi la sensibilité de l'instrument. Un réflectron, composé de miroirs électrostatiques, permet de réfléchir les ions avant qu'ils n'atteignent le détecteur. Ce détecteur est constitué de MCP (Micro Channel Plates) d'un diamètre de 25 mm, permettant d'obtenir une haute sensibilité. Il est également équipé d'un « filtre » à son entrée, permettant de réduire l'usure de celui-ci en éliminant les ions hydronium produits en très grande quantité. L'efficacité de la formation des ions hydronium est suivie par le signal  $m/z = 21$  correspondant à l'ion  $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$  dont le signal est détecté sans jamais saturer le détecteur (contrairement à l'ion  $\text{H}_3^{16}\text{O}^+$   $m/z$  19).

Les ions sont mesurés en fonction de leur temps de vol, dépendant directement de leur énergie cinétique et donc proportionnel au rapport  $m/z$ . Ce type d'analyseur permet d'obtenir une très grande résolution ( $M/\Delta M = 5000$ ). Cet appareil permet également de travailler par transfert de charge ( $\text{NO}^+$  ou  $\text{O}_2^+$ ). Cette option permet de détecter des espèces dont l'affinité protonique est inférieure à celle de l'eau. Cependant, ce mode de travail, non utilisé au cours de cette thèse, peut induire une fragmentation plus importante et ainsi une complexification des spectres de masse et donc à n'utiliser que spécifiquement pour certaines molécules.

#### ✓ Mesure de la concentration d'ozone

Un analyseur d'ozone commercial (APOA-370, Horiba<sup>TM</sup>) permet de suivre en continu la concentration d'ozone dans CESAM. Le principe de cet instrument repose sur la spectroscopie d'absorption UV-visible. L'analyseur mesure la concentration d'ozone par absorption d'un faisceau



UV à la longueur d'onde 254 nm. Pour obtenir des mesures fiables, une référence est assurée par l'appareil entre chaque mesure. Le débit de prélèvement de cet instrument est de  $1 \text{ L.min}^{-1}$  et sa limite de détection de 500 ppt.

Au cours de ce travail de thèse, une seule expérience a été effectuée en présence d'ozone.

### II. 2. 2. c. Caractérisation de la phase particulaire : mesure par SMPS

Le granulomètre SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) est basé sur l'analyse de la mobilité électrique des particules. Il permet de déterminer la distribution granulométrique des particules submicroniques. Ce système de mesure est constitué d'un classificateur électrostatique (Differential Mobility Analyser DMA) et d'un compteur optique de particules (Condensation Particle Counter CPC). La détermination de la granulométrie des particules générées, réalisée dans ce travail, a été effectuée sur un appareil commercial TSI : DMA (modèle TSI 3081) et CPC (modèle TSI 3772). Un schéma descriptif de ce granulomètre SMPS est présenté **figure II. 5**.

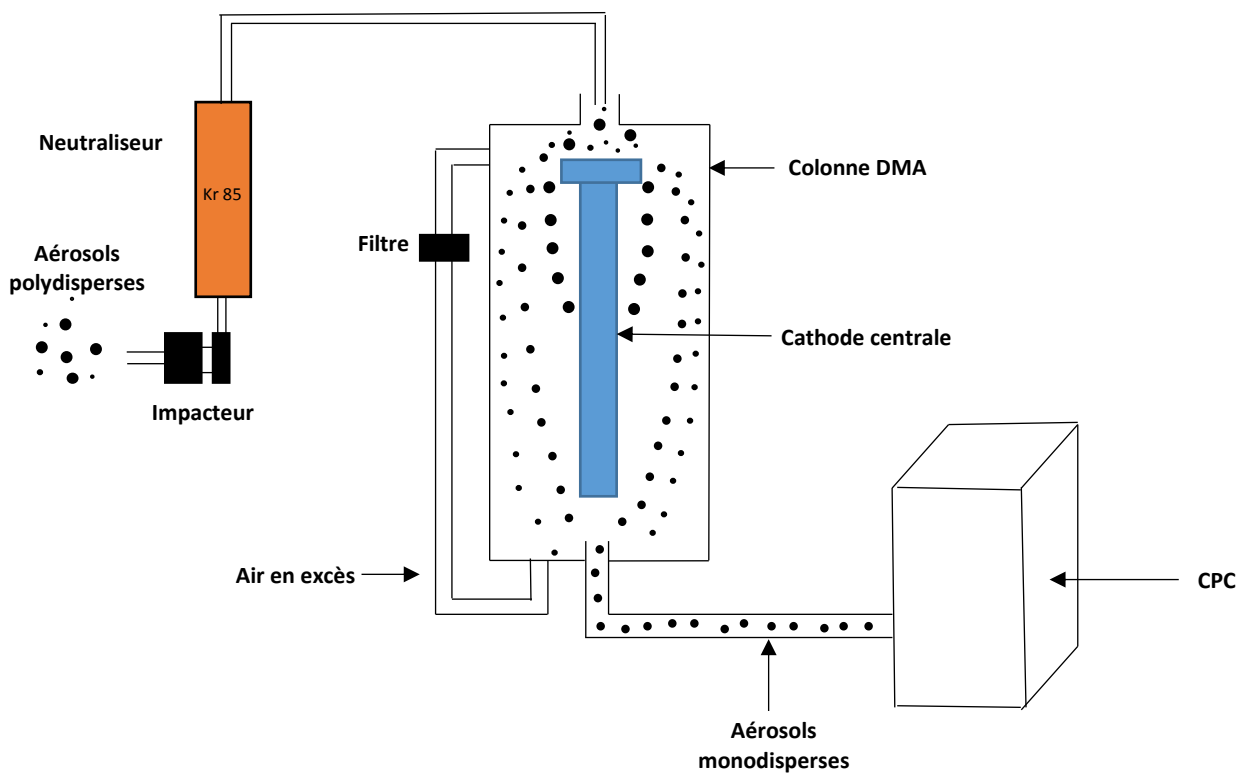


Figure II. 5. Schéma descriptif d'un SMPS

Un impacteur, placé à l'entrée du DMA, permet la sélection des aérosols submicroniques et le seuil de coupure est défini par les dimensions de l'impacteur et le débit d'échantillonnage utilisé. A la sortie de celui-ci, les particules sont chargées par la source bipolaire constituée d'une source radioactive de type  $\beta^-$  ( $^{85}\text{Kr}$ ) et sont ensuite séparées, en fonction de leur mobilité électrique et donc de leur diamètre dans le classificateur électrostatique. Une séparation granulométrique des particules peut ainsi être effectuée en appliquant un champ électrique graduel au sein du classificateur. Le but du classificateur est de sélectionner, tour à tour, les différentes classes de taille contenues dans l'aérosol polydisperse en faisant varier la tension d'alimentation de la colonne. La trajectoire des particules est régie par la compétition entre la force de trainée et la force électrostatique. La relation suivante (Equation 3) relie le champ électrique appliqué au sein de la colonne DMA, le diamètre des particules qui en sortiront ainsi que les différents paramètres du classificateur :

$$D_{me} = \frac{2.N.e.\bar{V}.L_c}{3.\mu.q_{sh}.\ln\frac{r_1}{r_2}} \quad \text{(Equation 3)}$$

Avec :  $D_{me}$  = Diamètre de mobilité électrique (m)

$\bar{V}$  = potentiel électrique moyen sur le cylindre interne (V)

$N$  = Nombre de charges élémentaires sur la particule

$e$  = Charge élémentaire ( $1,609.10^{-19}$  C)

$\mu$  = Viscosité du gaz (Pa.s)

$L_c$  = longueur de la colonne DMA (m)

$q_{sh}$  = débit d'air à l'entrée du classificateur ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )

$r_1$  = rayon intérieur de l'espace annulaire (m)

$r_2$  = rayon extérieur de l'espace annulaire (m)

Le comptage des particules monodisperses est ensuite assuré à l'aide du compteur à noyaux de condensation. Les particules passent au-dessus d'une cuve chauffée et saturée en vapeur de butanol. Les vapeurs d'alcool vont alors condenser autour de chaque particule par passage dans un condensateur. Les particules jouent alors le rôle de noyaux de condensation et vont ainsi grossir. Le comptage est effectué en analysant la lumière diffusée par les particules lors de leur passage devant la source laser interne à l'appareil. Ce comptage est donc indépendant de la taille initiale des particules mais également de leurs propriétés optiques.

Afin de travailler dans des conditions optimales (recommandation TSI), le débit de dilution (Sheathflow) doit être dix fois supérieur à celui d'échantillonnage (Sampleflow). Dans nos conditions de travail, la gamme de taille de particule est comprise entre 19,1 nm et 881,7 nm avec le

« Sampleflow » égal à  $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ , le « Sheathflow » à  $2,0 \text{ L.min}^{-1}$  et le diamètre du nez d'impaction à  $0,0457 \text{ cm}$ .

Le SMPS permet ainsi d'obtenir la distribution granulométrique des particules et leur nombre. Cependant, cet instrument a également été utilisé pour connaître la concentration en masse des aérosols présents dans la chambre. Pour cela, il est nécessaire de faire des approximations sur la masse volumique des particules. Ainsi, pour les données issues de cet instrument, la masse volumique de l'aérosol est fixée à  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , correspondant à la masse volumique des aérosols de sulfate d'ammonium.

## II. 2. 3. Tests de validation de la mesure par PTR-TOF-MS

### II. 2. 3. a. Intercalibration

Dans un premier temps, il a été important de comparer et vérifier la cohérence et la linéarité de la réponse des deux instruments utilisés par EPOC et LISA sur la gamme de concentration de travail de cette étude. Ces deux instruments ont été utilisés simultanément au début du projet afin de s'assurer que les résultats obtenus à Bordeaux ou à Créteil puissent être directement comparés. Ainsi, différents COV ont été injectés dans CESAM puis des dilutions successives ont été effectuées en pompant en partie la chambre atmosphérique et en complétant de nouveau avec de l'air synthétique. Ainsi 247 ppb d' $\alpha$ -pinène puis 156 ppb de myrténal ont été introduits dans la chambre et leur concentration a été suivie en connectant les deux PTR-TOF-MS à un flasque de la chambre. La chambre a ensuite été vidée une première fois de 48 % de son volume avant d'être remplie de nouveau par un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$  (80/20) puis une seconde fois de 40 % de son volume. La **figure II. 6** présente la réponse des deux spectromètres de masse à transfert protonique en fonction de la concentration des COV présents dans CESAM. Afin de s'affranchir de conditions légèrement différentes d'ionisation et de fragmentation des deux instruments, le nombre total de coups pour chaque COV représente la somme des deux fragments majoritaires de chaque composé, c'est-à-dire l'ion 137 et l'ion 81 pour l' $\alpha$ -pinène et l'ion 151 et 107 pour le myrténal.

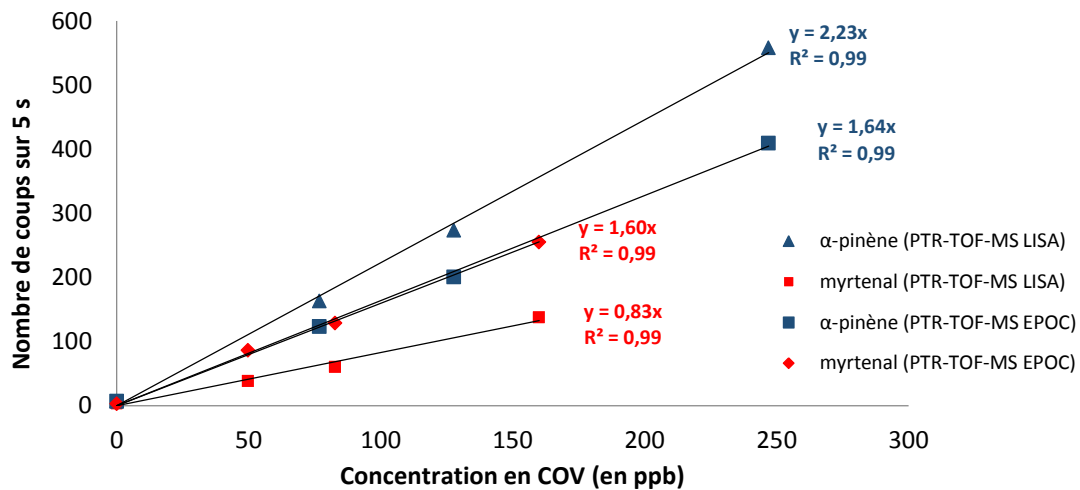


Figure II. 6. Intercalibration des deux PTR-TOF-MS pour l'α-pinène et le myrténal

Il faut remarquer que la réponse du PTR-TOF-MS du LISA est légèrement plus sensible sur l'α-pinène alors qu'elle est légèrement moins sensible sur le myrténal. Comme le montre la **figure II. 5**, les deux instruments sont bien linéaires sur la gamme de concentration étudiée et leur sensibilité est relativement proche. Ce pré-test a permis de vérifier des comportements très cohérents des deux instruments sur une gamme de concentration de 50 à 500 ppb mais également au cours d'effet mélange et lors de tests effectuées à différentes humidité relative (cf. paragraphes II. 2. 3. b et II. 2. 3. c).

### II. 2. 3. b. Effet de mélange sur la réponse

Dans un second temps, l'effet de mélange sur la réponse du PTR-TOF-MS a été étudié afin de vérifier qu'un mélange complexe de COV ne modifie pas l'ionisation des différents composés et donc la réponse du PTR-TOF-MS. Pour cela, trois COV d'intérêt pour l'étude et portant des fonctions chimiques différentes, et ayant donc des affinités protoniques très différentes, (α-pinène oxyde, α-pinène et myrténal) ont été injectés dans CESAM en phase gazeuse. Dans un premier temps, 170 ppb d'α-pinène oxyde ont été injectés dans la chambre atmosphérique. Dans un second temps, une injection de 151 ppb d'α-pinène a été effectuée suivie d'une injection de 101 ppb de myrténal. Comme le montre la **figure II. 7**, la réponse du PTR-TOF-MS sur l'α-pinène oxyde (en orange) n'est pas modifiée lors de l'injection de l'α-pinène puis du myrténal. De même, la réponse du PTR-TOF-MS reste stable pour l'α-pinène (en vert) au moment de l'injection du myrténal (en rouge). Chaque réponse est donc indépendante de l'injection des autres COV, permettant de conclure que la quantification des COV n'est pas perturbée par un effet de mélange dans les conditions testées.

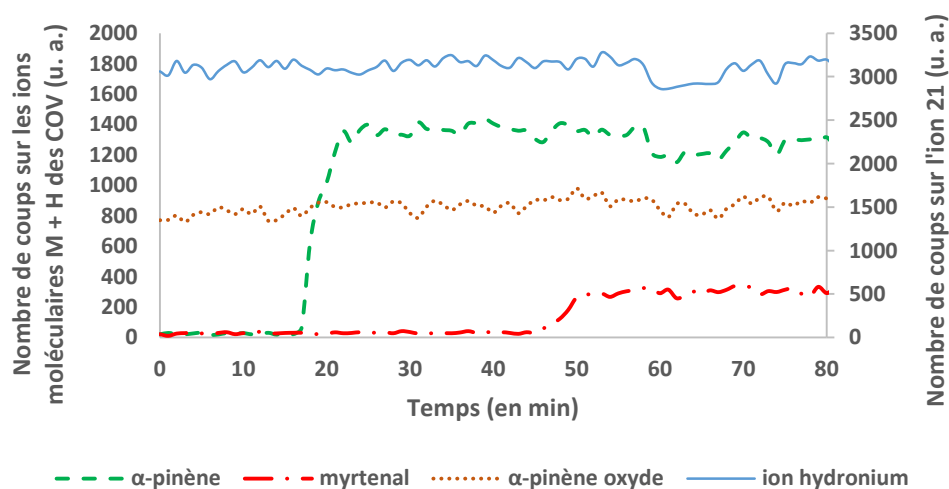


Figure II. 7. Influence de trois COV sur la réponse du PTR-TOF-MS

### II. 2. 3. c. Effet de l'humidité relative

Afin de tester l'effet de l'humidité relative sur la réponse du PTR-TOF-MS, l'ion  $(M + H)^+$  137 de l' $\alpha$ -pinène a été suivi au cours du temps dans différentes conditions d'humidité relative. La **figure II. 8** présente l'évolution de l'ion  $m/z$  137 au cours du temps en faisant varier l'humidité relative d'une valeur de 0 % à 80 %.

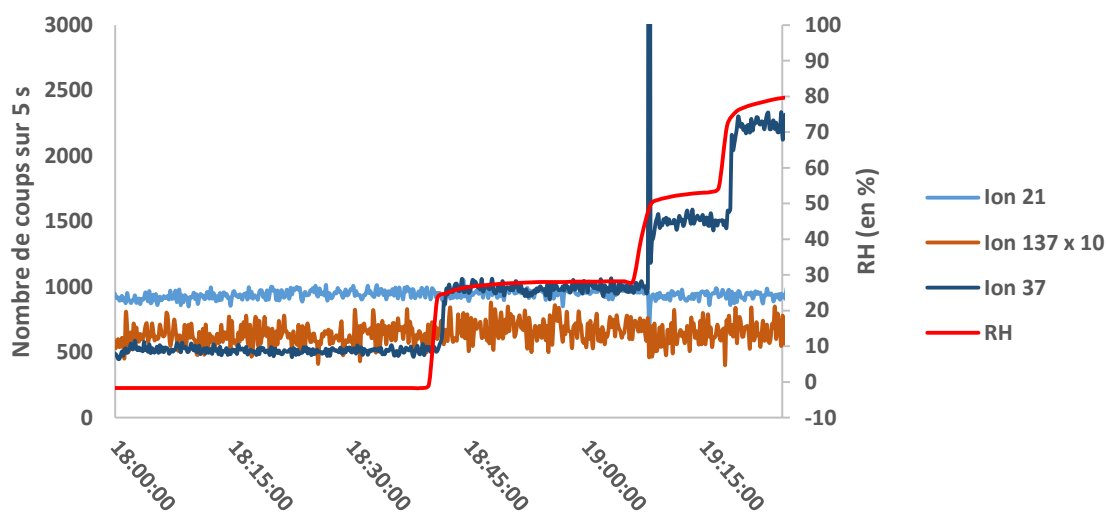


Figure II. 8. Etude de l'influence de l'humidité relative sur la réponse du PTR-TOF-MS

La réponse du PTR-TOF-MS sur le COV étudié (en orange) reste bien stable tout au long de l'expérience malgré les différentes injections d'eau dans CESAM. Quatre paliers correspondant à 0 %, 28 %, 53 % puis 80 % d'humidité relative peuvent être observés sur le signal de l'ion  $m/z$  37 ( $H_5O_2^+$ ). Ce résultat permet de pouvoir réaliser des expériences à différentes humidités relatives sans besoin de tenir compte d'éventuelles modifications de la réponse en fonction de l'évolution de ce paramètre dans le cadre de ce projet. Ce résultat est également très important pour les futures utilisations du PTR-TOF-MS sur le terrain. Cependant, ce test a été effectué seulement pour ce composé et deux de ces produits d'oxydation (myrténal et  $\alpha$ -pinène oxyde); il sera intéressant de valider ce résultat avec d'autres familles de COV.

#### II. 2. 4. Principe général des expériences réalisées

La formation d'organosulfates a été étudiée, dans un premier temps, à partir de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules d'ensemencement acidifiées  $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ . La concentration d' $\alpha$ -pinène utilisée dans cette expérience est d'environ 450 ppbv, correspondant à une concentration relativement élevée par rapport aux conditions environnementales. Cependant, cette concentration a été choisie dans le but d'obtenir la formation des différents produits d'oxydation en phase gazeuse en concentrations suffisamment élevées et permettre leur réaction avec les particules d'ensemencement présentes dans la chambre et ainsi étudier la formation d'organosulfates. L'ozone a été introduit en proportion stœchiométrique. Comme expliqué précédemment, l' $\alpha$ -pinène oxyde, produit d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, présente des réactions qui semblent des voies privilégiées dans la formation d'AOS (Linuma et al., 2009). C'est pourquoi, dans un second temps, une étude poussée a été effectuée à partir de ce composé dans différentes conditions d'acidité et d'humidité relative afin d'essayer de proposer un mécanisme de formation d'OS et également d'étudier les différents paramètres environnementaux influençant cette réactivité. La concentration de ce composé organique volatil oxydé (COVO) a été fixée entre 100 et 150 ppb lors des différentes expériences réalisées. Enfin, des expériences complémentaires ont été réalisées en fin de projet à partir de l'aldéhyde campholénique, isomère de l' $\alpha$ -pinène oxyde formé en condition acide, et à partir du myrténal, afin d'étudier et de comparer leurs potentiels de formation d'organosulfates. Le **tableau II. 2** présente les différentes expériences réalisées au cours de ce travail dans la chambre atmosphérique CESAM.

COV	[COV] (ppb)	Particules d'ensemencement	Concentration de la solution atomisée (en M)	Concentration initiale en particules ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	[O <sub>3</sub> ] (ppb)	T (°C)	RH (%)
$\alpha$ -pinène	453	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	22	453	21,1	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	149	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	> 200	-	21,5	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	120	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	> 200	-	21,5	50
Myrténal	102	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	38	-	20,0	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	117	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	18,5	-	21,5	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,005	25	-	21,2	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	132	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,06	19	-	21,7	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	23	-	20,4	< 1
$\alpha$ -pinène oxyde	113	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	20	-	21,8	20
$\alpha$ -pinène oxyde	123	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	22	-	20,3	50
Aldéhyde campholénique	67	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	25	-	20,3	< 1

Tableau II. 2. Synthèse des expériences réalisées dans CESAM

Au cours des expériences, le suivi de la concentration des composés formés à l'interface gaz/particules est effectué par une série de prélèvements débutant avant l'introduction du précurseur afin de caractériser l'état initial du milieu réactionnel (blanc). Un prélèvement appelé « filtre intégratif » est réalisé tout au long de l'expérience de réactivité afin de prélever le maximum de particules et d'identifier les éventuels organosulfates formés en très faible quantité. En parallèle, une série de 6 prélèvements (expériences sur 3 heures) ou de 9 prélèvements (expériences sur 4,5 heures), avec un prélèvement de 25 minutes toutes les 30 minutes, est réalisée dès l'introduction du précurseur et ce jusqu'à la fin du vieillissement. La durée de ces prélèvements est contrainte par la masse de particules à prélever afin d'avoir suffisamment de matière à analyser. Sachant que la concentration en particules dans CESAM est d'environ 20-30  $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$  et que le prélèvement est de 3  $\text{L}.\text{min}^{-1}$ , un prélèvement de 25 minutes permet de recueillir environ 1,5-2,5  $\mu\text{g}$  de particules sur le filtre. Le déroulement général des différentes expériences effectuées dans CESAM est présenté dans la **figure II. 9**.

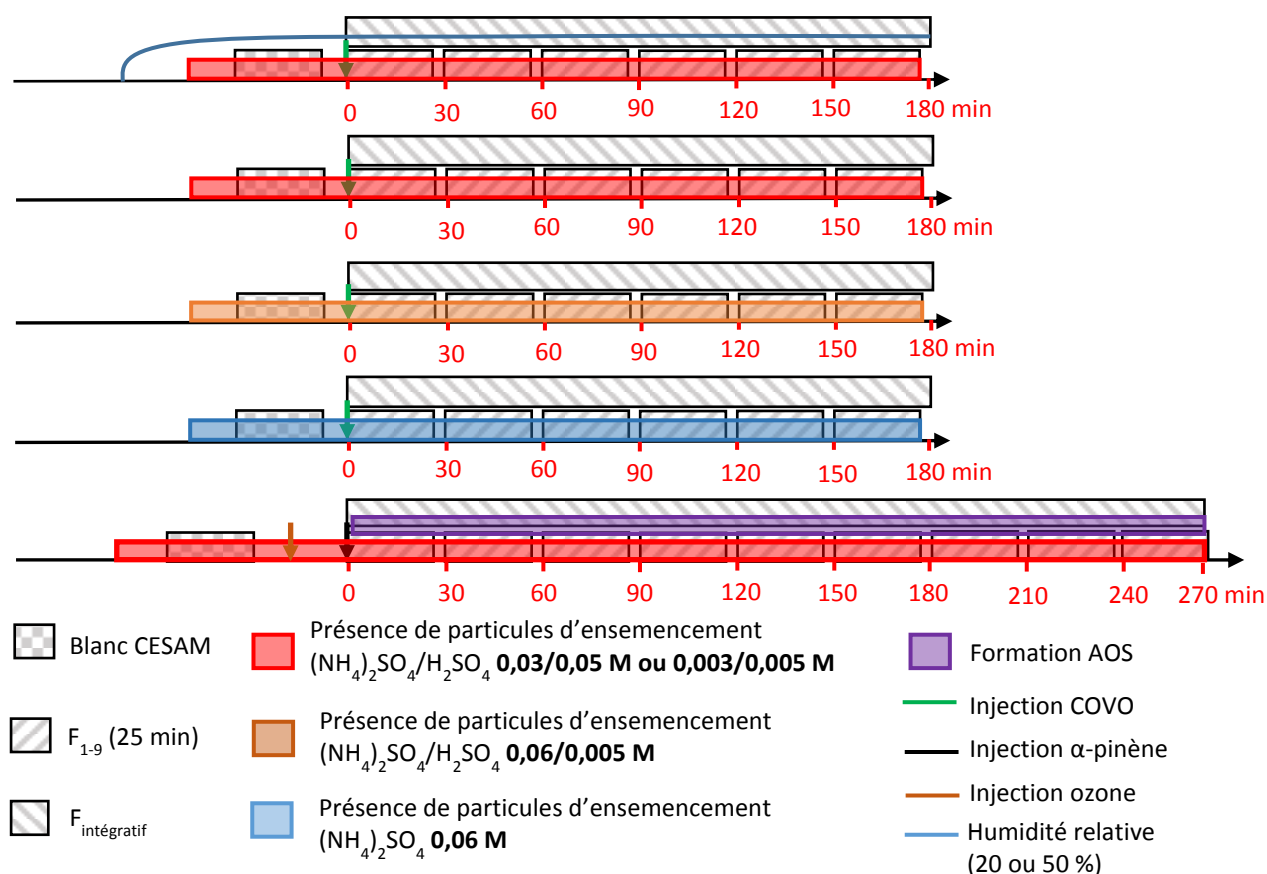


Figure II. 9. Principe des différentes expériences réalisées dans CESAM

## II. 2. 5. Protocole expérimental

### II. 2. 5. a. Préparation de la chambre atmosphérique

Avant chaque expérience, la chambre est nettoyée par pompage jusqu'à obtenir un vide secondaire ( $5 \cdot 10^{-4}$  mbar). La valeur du vide limite mesurée résulte de l'équilibre entre d'une part le débit de pompage et d'autre part le débit de fuite résiduel et les processus de désorption des parois de la chambre et indique donc l'état de propreté de CESAM. Au cours des expériences, des effets mémoires ont pu être identifiés d'une expérience à l'autre à plusieurs reprises. Dans ce cas précis, un nettoyage manuel a été réalisé en pénétrant directement dans CESAM. L'intégralité des parois de CESAM a été nettoyée manuellement, dans un premier temps, avec de l'éthanol absolu puis, dans un second temps, avec de l'eau ultra pure (18,2 M $\Omega$ ) produite à partir d'un purificateur ELGA Maxima. Un pompage de la chambre est ensuite de nouveau réalisé afin de vérifier que la valeur habituelle du



vide limite de CESAM est retrouvée ( $5.10^{-4}$  mbar). Durant ces trois semaines d'expériences, 5 nettoyages manuels ont été nécessaires.

Tout d'abord, la chambre est remplie d'air synthétique en introduisant 800 mbar d'azote à partir d'un réservoir d'azote liquide pressurisé à 15 bar (Messer) et 200 mbar d'oxygène (Air Liquide, Alphagaz 1). Le ventilateur est, dans un second temps, mis en route pour assurer l'homogénéité du mélange durant toute l'expérience. La circulation des fluides caloporteurs est ensuite démarrée afin de réguler la température du mélange réactionnel tout au long de l'expérience. Lorsque la température à l'intérieur de CESAM est stable, la référence infrarouge est effectuée sur ce mélange gazeux initial.

#### **II. 2. 5. b. Introduction des réactifs**

##### **✓ Introduction des particules d'ensemencement**

Le montage de génération des particules, constitué d'un atomiseur et d'un dessiccateur à diffusion (cf. paragraphe II. 1. 2) est connecté directement à CESAM. La solution aqueuse à nébuliser est entraînée par de l'azote à une pression de 3 bar (Air Liquide, qualité U) au niveau de la buse de l'atomiseur. Les particules générées passent ensuite à travers le dessiccateur (modèle 3062, TSI inc) contenant des grains de gel de silice et un indicateur coloré (Merk Silica gel) avant d'être introduites dans la chambre de simulation atmosphérique.

##### **✓ Introduction des précurseurs gazeux**

Les précurseurs gazeux sont introduits seulement après stabilisation de la masse de particules dans CESAM. Les COV ont été introduits sous forme gazeuse dans un ballon à une pression partielle correspondant à la concentration souhaitée à l'aide d'une rampe à vide. Afin d'assurer un transfert total de l'échantillon dans la chambre, le ballon est balayé avec une quantité d'azote correspondant à 10 fois son volume. La quantité de COV introduit dans la chambre est ensuite calculée à partir de la pression de gaz dans le ballon.

### ✓ Introduction de l'ozone

L'ozone est formé à l'aide d'un générateur à décharge Corona (BMT, Messtechnik, 802N) utilisé avec une puissance de 10 W. L'ozone est produit à partir d'oxygène (Air Liquide, Alphagaz 1). La production d'ozone est continue et poussée par l'oxygène à l'intérieur de CESAM jusqu'à atteindre la concentration voulue. Comme expliqué précédemment, une seule expérience au cours de cette collaboration a été effectuée en présence d'ozone. Au cours de celle-ci, l'ozone a été introduit avant l'introduction de l' $\alpha$ -pinène.

#### II. 2. 5. c. Humidité relative

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur la formation d'organosulfates, des expériences à différents taux d'humidité ont été réalisées. Ainsi, la réaction entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et des particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées ont été effectuées à 0 %, 20 % et 50 % d'humidité relative. Pour cela, un réservoir en inox sous pression (de type cocotte-minute) contenant de l'eau ultra pure, placé en dessous de CESAM, est chauffé à l'aide d'une plaque à induction. Ainsi, une grande quantité d'eau peut être introduite sous forme gazeuse dans CESAM, par une ligne d'introduction dédiée, en quelques secondes. Cette ligne est purgée 5 fois avant d'introduire la vapeur d'eau dans CESAM. L'augmentation de l'humidité étant très rapide, la vapeur d'eau est introduite dans CESAM seulement pendant quelques secondes, autant de fois qu'il est nécessaire pour atteindre la valeur d'humidité souhaitée. La **figure II. 10** illustre les 3 injections successives de vapeur d'eau effectuées dans CESAM pour atteindre la valeur voulue de 50 % pour cette expérience. L'injection d'eau dans CESAM a toujours été effectuée avant de réaliser la référence en IRTF et bien évidemment avant l'introduction des différents réactifs.

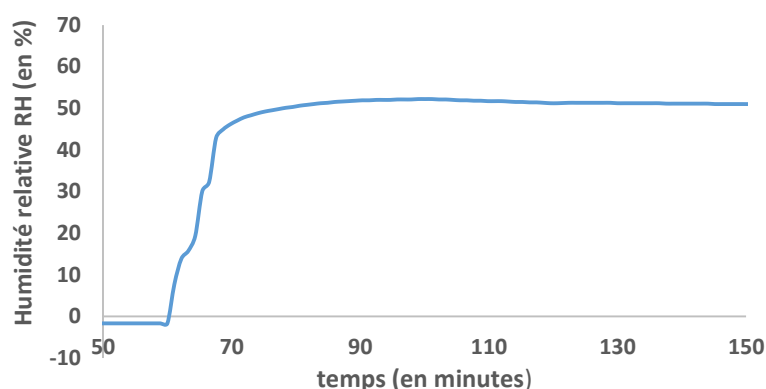


Figure II. 10. Evolution de l'humidité relative dans CESAM lors de 3 injections successives de vapeur d'eau

#### II. 2. 5. d. Prélèvements des particules au cours de la réactivité

L'évolution de la composition de la phase gazeuse est analysée en ligne par les différents instruments décrits ci-dessus (PTR-TOF-MS et IRTF). Les outils analytiques utilisés dans cette étude pour mener à bien les analyses à l'échelle moléculaire des produits formés en phase particulaire ont impliqué des prélèvements sur filtre.

Les prélèvements des particules sont effectués par pompage de l'air présent dans la chambre. Pour limiter des biais de prélèvements dus notamment à l'adsorption des composés gazeux sur le filtre ou une réactivité supplémentaire par l'ozone avec les espèces présentes sur le filtre, un dénudeur à charbon actif est placé en amont du filtre. Les dénudeurs utilisés dans ce travail sont des tubes cylindriques dans lesquels sont disposés six feuilles de charbon actif disposées parallèlement entre-elles et dans le même sens que le flux d'air prélevé. Ainsi, les COV et l'ozone (si présent dans la chambre) s'adsorbent sur les feuilles de charbon actif. Ce dispositif peut, cependant, entraîner des biais négatifs, en piégeant les particules les plus fines qui ont une diffusivité proche de celle des gaz ou en modifiant l'équilibre de partage entre les phases gazeuse et particulaire de l'aérosol et ainsi entraîner une évaporation de certains composés présents dans la phase particulaire. Il est donc difficile d'avoir un système de prélèvement exempt de tout artefact. Cependant la caractérisation et l'optimisation de ces conditions de prélèvements effectués dans le cadre de la thèse de Nicolas Maurin (2013) montrent l'efficacité du système de prélèvement vis à vis des particules et la minimisation des différents artefacts. Le schéma complet du système de prélèvement utilisé au cours de ces expériences est présenté sur la **figure II. 11**. Les porte filtres utilisés pour le prélèvement sont nettoyés avec du dichlorométhane (DCM) aux ultrasons trois fois pendant 10 minutes avant chaque expérience. Le prélèvement se fait à un débit de  $3 \text{ L.min}^{-1}$ , ce débit étant optimisé afin de permettre une efficacité maximale des feuilles de charbon actif. Le filtre est donc placé en aval du dénudeur et un compteur à gaz avec une précision de 0,2 L est situé en aval de celui-ci, afin de mesurer le volume exact prélevé.

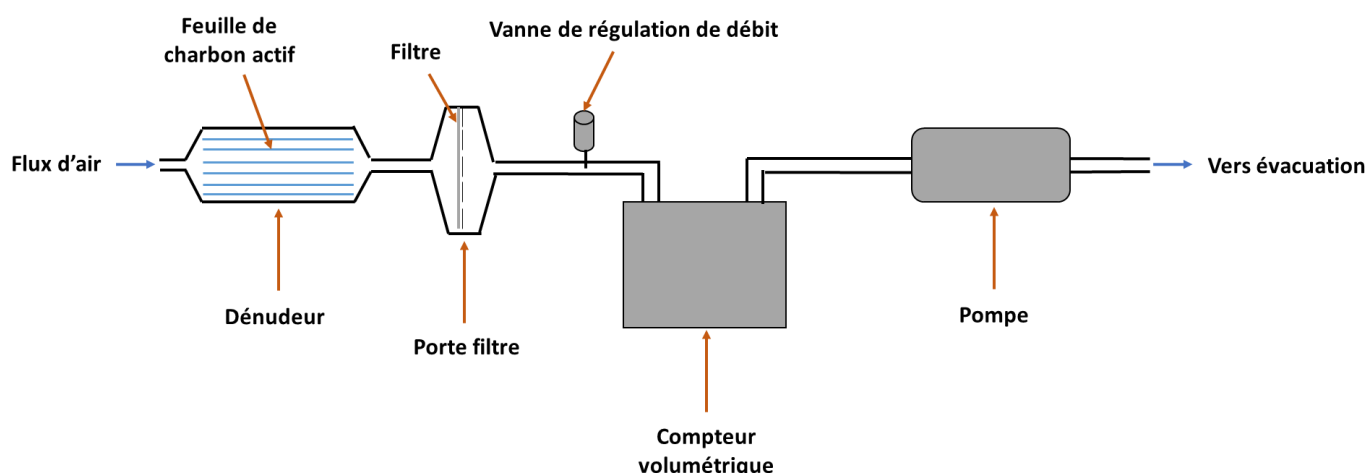


Figure II. 11. Schéma du système de prélèvement

Comme expliqué précédemment, deux approches différentes ont été menées, au cours de ces expériences, impliquant le prélèvement en parallèle de deux filtres. Les filtres utilisés pour le prélèvement des particules sont en PTFE (Millipore, Fluoropore<sup>TM</sup>, 0,2  $\mu\text{m}$  FG). Une fois le prélèvement fini, les portes-filtres sont démontés sous une hotte à flux laminaire puis les filtres sont directement placés dans un tube en polypropylène (Falcon<sup>TM</sup>, BD Biosciences) contenant 3 mL d'acétonitrile (HPLC Grade, JT Baker) ainsi que 200 à 400 ng de l'étalon « interne » de quantification (cf. paragraphe II. 5. 1) avant d'être conservés au congélateur à - 18°C jusqu'à leur analyse.

## II. 2. 6. Traitement des données

### II. 2. 6. a. Traitement de la dilution

Comme expliqué précédemment, le mélange réactionnel est constamment prélevé pour permettre l'analyse « on-line » ou « off-line » des phases gazeuse et particulaire. Ainsi, pour maintenir la pression constante dans la chambre, le prélèvement par les nombreux instruments (PTR-TOF-MS, analyseurs, SMPS) connectés à CESAM et le prélèvement de la phase particulaire sur des filtres est compensé par une introduction en continue d'azote et d'oxygène (80/20) dans la chambre. Ce processus permet de maintenir la pression constante au sein de CESAM mais a pour conséquence de diluer au cours du temps le mélange réactionnel et donc d'abaisser les concentrations des gaz et des particules présents dans la chambre. Le calcul des concentrations des réactifs et des produits de

réaction doit donc tenir compte de cette dilution. Pour cela, une méthode de calcul permet de déterminer la quantité de composés extraits au cours de l'expérience.

En connaissant le volume prélevé dans CESAM et la concentration mesurée, il est possible de calculer la concentration théorique en absence de prélèvement. Cette correction de la dilution permet ainsi de caractériser l'évolution du milieu réactionnel en s'affranchissant de cette dilution. Pour cela, les débits de compensation, permettant de maintenir la pression constante, sont enregistrés tout au long de l'expérience. A noter que ce débit de compensation n'est pas négligeable puisque au cours de la réactivité étudiée, environ  $8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  sont prélevés par les différents instruments (Equation 4) :

$$D_{\text{compensation}} = D_{\text{PTR-TOF-MS}} + D_{\text{SMPS}} + D_{\text{Fi}} + D_{\text{Fintégratif}} + D_{\text{analyseurs}} \quad (\text{Equation 4})$$

$$D_{\text{compensation}} \approx 0,2 + 1 + 3 + 3 + 1 \approx 8,2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$D_{\text{compensation}} \approx 492 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$$

Sachant que le volume de CESAM est de 4200 L, le volume de la chambre est renouvelé d'environ 12 % toutes les heures dans nos conditions expérimentales. La **figure II. 12** présente un exemple de la correction de la concentration en particules dans CESAM au cours d'une expérience de réactivité.

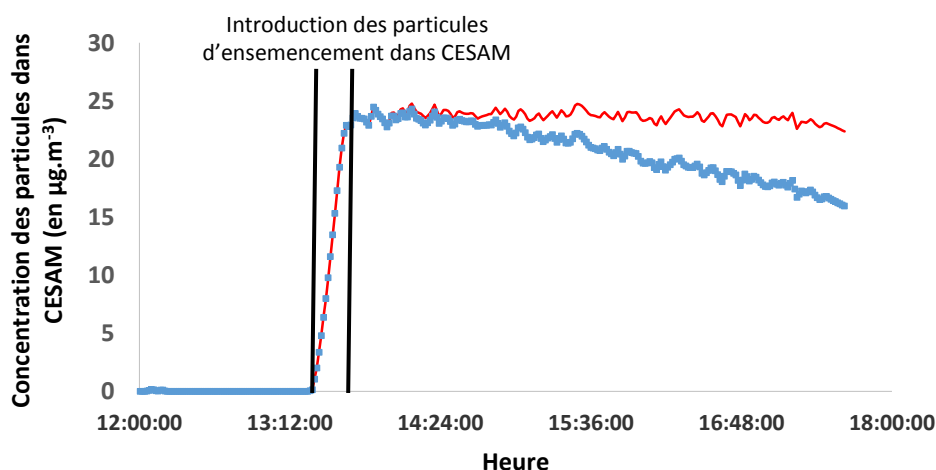


Figure II. 12. Exemple de correction de la dilution, les points bleus représentent la concentration en masse mesurée par SMPS et le trait en rouge la même corrigée de la dilution

#### II. 2. 6. b. Spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier

Le traitement des données de spectrométrie d'absorption infrarouge a été effectué en collaboration avec Aline Gratien (LISA). Au cours de l'avancement des réactions, les mélanges se complexifient dans le réacteur. Les spectres d'absorption infrarouge obtenus correspondent à l'absorption de tous

les composés simultanément présents dans le mélange réactionnel. Ce sont donc des signaux complexes, dans lesquels il faut reconnaître et déconvoluer les spectres des réactifs et des produits. Du fait de la complexité des spectres obtenus mais également du nombre de spectres à traiter (1 spectre toutes les 5 minutes), l'utilisation d'un logiciel d'automatisation du traitement de ces spectres développé au LISA s'est avérée nécessaire. L'**annexe 1** présente en détail le traitement des spectres obtenus par spectrométrie IRTF.

## **II. 3. Etude de la formation d'OS en réacteur quasi-statique (EPOC-Bordeaux)**

### **II. 3. 1. Dispositif expérimental**

#### **II. 3. 1. a. Description du montage expérimental**

Le dispositif expérimental utilisé pour étudier les réactions de formation d'organosulfates à partir de différents composés organiques volatils a été construit, développé et validé au cours de ce travail de thèse. Le schéma du montage expérimental est présenté sur la **figure II. 13**. L'originalité de ce montage est le suivi simultané de l'évolution de la phase gazeuse par spectrométrie de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS) et de la phase particulaire par analyse off-line en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS et LC/Q-TOF/MS).

Dans ce dispositif, l'ensemble des composés ont été injectés dans la cellule de réaction sous forme gazeuse à l'aide de bulleur permettant, par circulation d'un gaz vecteur ( $N_2$ ) dans un liquide ou à la surface d'un solide, d'entraîner la pression de vapeur saturante de l'espèce considérée. En fonction de la volatilité des COV étudiés, le bulleur peut être plongé dans un Dewar contenant de un mélange d'eau et de glace à 0°C afin de diminuer la pression de vapeur saturante. Le COV est ensuite dilué dans un mélange  $N_2$  (99,9990 %, Linde Gas)/ $O_2$  (99,9990 %, Linde Gas) (80/20) afin de travailler dans des concentrations de l'ordre du ppm. Les différents flux des espèces gazeuses sont fixés par des contrôleurs de débit massiques (Tylan), étalonnés régulièrement à l'aide d'un calibrateur à bulles (Gillibrator 2.0, Gilian®). Les concentrations des espèces considérées sont ainsi déterminées via la pression de vapeur saturante des composés (Equation 5) :

$$P_i = P_t \times \frac{D_{N_2} \times \frac{P_{vap}}{P_{bulleur}}}{D_t} \quad \text{(Equation 5)}$$

Avec

- $P_i$  = Pression partielle de l'espèce  $i$  dans le réacteur (en Torr)
- $P_t$  = Pression totale dans le réacteur, soit 760 Torr
- $P_{vap}$  = Pression de vapeur saturante de l'espèce  $i$  (en Torr), à une température donnée
- $P_{bulleur}$  = Pression dans le bulleur (en Torr)
- $D_{N_2}$  = Débit de gaz passant dans le bulleur (en  $L \cdot min^{-1}$ )
- $D_t$  = Débit total dans le réacteur (en  $L \cdot min^{-1}$ )

Le réacteur est un tube en Pyrex de 119 mm de long et de diamètre interne 24 mm, avec deux extrémités dévissables afin de pouvoir introduire facilement le filtre et les particules lors des études de réactivité. L'entrée et la sortie des gaz sont placées de part et d'autre du tube, de façon à garantir une bonne circulation des gaz dans la cellule, parallèlement au filtre. De plus, le réacteur est placé dans une boîte opaque et sous un drap noir afin d'éviter toute réaction photochimique au cours de l'exposition des particules aux différents COV. Le montage expérimental est composé de deux réacteurs, l'un appelé cellule de référence afin de calibrer le PTR-TOF-MS et vérifier la concentration initiale du COV et un second, contenant le filtre, dans lequel est basculé le flux de COV au début de la réactivité.

Après passage dans le réacteur, le mélange gazeux  $O_2/N_2/COV$  est analysé par PTR-TOF-MS afin de suivre la concentration en COV tout au long de la réaction et d'étudier d'éventuels produits en phase gazeuse. Les conditions de pseudo-premier ordre sont vérifiées au cours de la réaction puisque la concentration de COV, mesurée en ligne, est maintenue constante au cours du temps, aux incertitudes près. De plus, dans les conditions d'écoulement utilisées, le temps de résidence du COV dans la cellule de réaction est de seulement quelques secondes et donc le contenu de la cellule de réaction est renouvelé suffisamment rapidement pour considérer la concentration comme constante au cours de la réaction en comparaison avec les processus cinétiques étudiés (cf. chapitre 3).

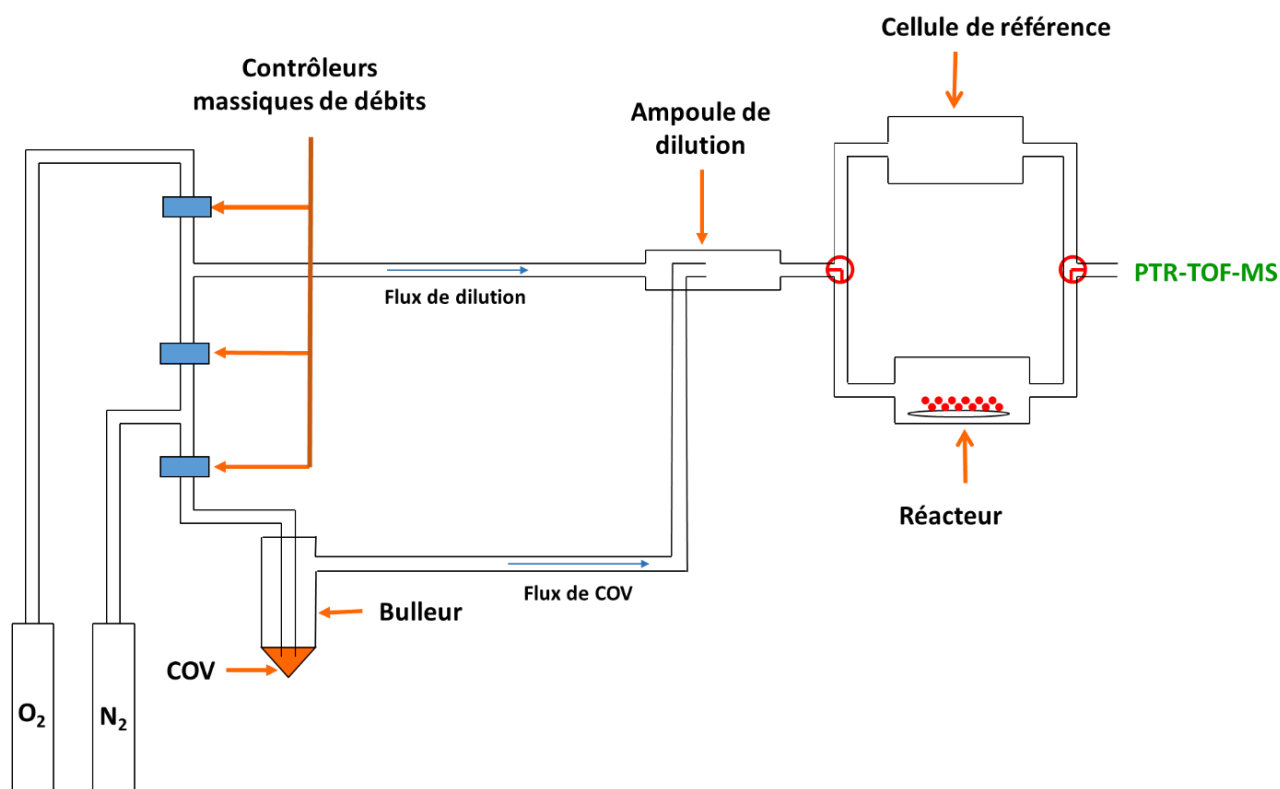


Figure II. 13. Schéma du montage expérimental utilisé pour les réactions de formation d'organosulfates en réacteur quasi-statique

### II. 3. 1. b. Etalonnage des précurseurs gazeux par PTR-TOF-MS

Une première étape de ce travail a été de valider le montage expérimental pour la phase gazeuse en effectuant une droite d'étalonnage pour chaque précurseur gazeux étudié afin de s'assurer de la génération stable de la concentration en COV et de la linéarité du PTR-TOF-MS dans la gamme de concentration étudiée. Au cours de ce travail, cinq précurseurs gazeux ont été utilisés afin d'étudier la formation d'organosulfates à l'interface gaz-particules : l' $\alpha$ -pinène, l' $\alpha$ -pinène oxyde, le myrténal, l'isopinocamphéol et le pinanediol. Le **tableau II. 3** résume les différents paramètres qui ont permis d'obtenir les courbes d'étalonnage (**Figure II. 14**) pour ces cinq précurseurs et de valider leur linéarité.



Précurseurs gazeux	Pression de vapeur saturante (en Torr)	Débit N <sub>2</sub> (bulleur COV) (en cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	Débit total (en cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup> )	Concentration COV (en ppm)
α-pinène oxyde	0,13 à 0°C	0-80	1000	0 - 13,7
α-pinène	0,823 à 0°C	0-6	4000	0 - 1,7
myrténal	0,44 à 0°C	0-100	1000	0 - 58
isopinocampheol	0,03 à 25°C	0-80	2000	0 - 1,6
pinanediol	0,007 à 25 °C	0-80	500	0 - 1,8

**Tableau II. 3. Conditions testées afin de vérifier la linéarité de la réponse du PTR-TOF-MS**

Pour ces différents précurseurs, une droite est obtenue sur l'ensemble de la gamme de concentration présentée dans le **tableau II. 3** montrant une bonne linéarité du détecteur dans cette gamme. Ces droites mettent également en évidence que la pression de vapeur saturante est bien entraînée sans perte dans le réacteur, dans nos conditions, pour ces cinq composés quels que soient les différents débits d'azote dans le bulleur. Le temps d'équilibre, correspondant au temps nécessaire pour obtenir une concentration stable en COV dans le système, est plus long pour les expériences menées avec le pinanediol, montrant une interaction entre les parois des tubes en PTFE et ce composé. La faible pression de vapeur saturante du pinanediol explique ces temps d'équilibre plus longs, en effet, un temps de passivation de la surface des parois étant nécessaire. Pour éviter des problèmes de contamination entre les différentes expériences, un jeu de tubes est attribué pour chaque précurseur. La **figure II. 14** présente les spectres de masse de ces composés par PTR-TOF-MS ainsi que les droites d'étalonnage obtenues dans la gamme de concentrations étudiées lors des expériences de réactivité. Les pentes données dans la **figure II. 14** sont indiquées à titre indicatif pour fournir un ordre de grandeur car elles dépendent des conditions de réglages du PTR-TOF-MS et de l'encrassement de la cathode.

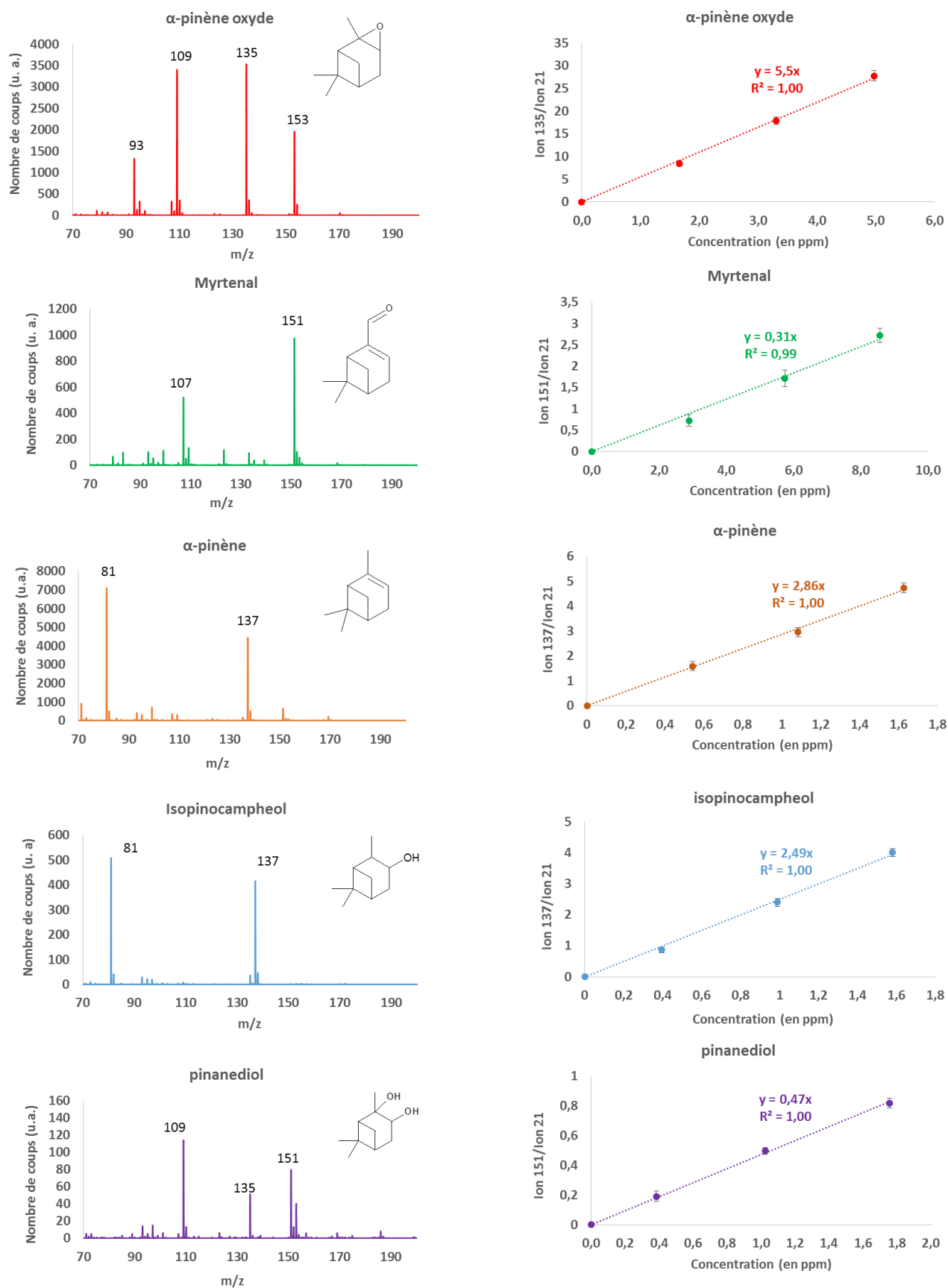
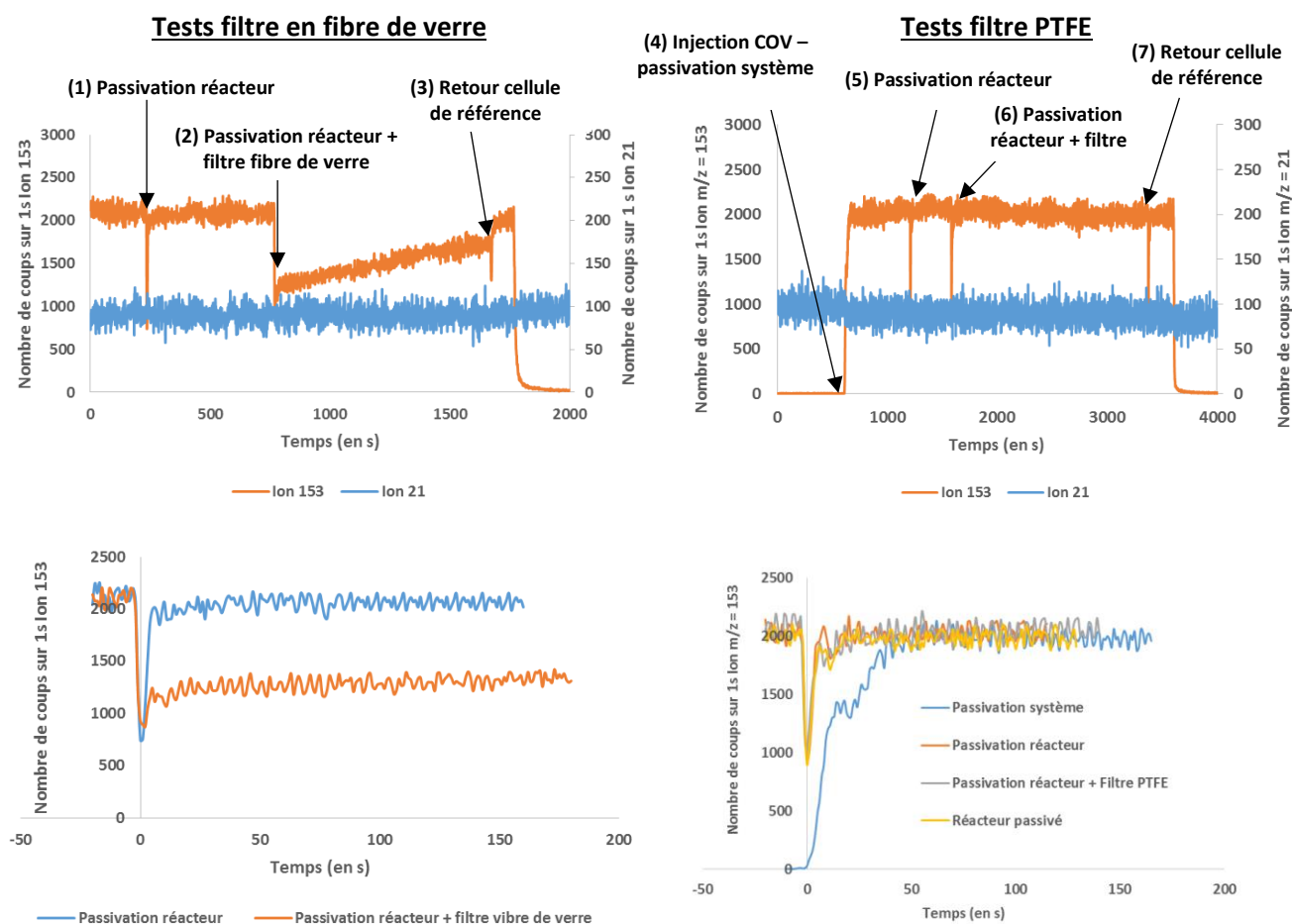


Figure II. 14. Spectres de masse de l'α-pinène oxyde, du myrtenal, de l'α-pinène, de l'isopinocampheol et du pinanediol par PTR-TOF-MS ainsi que les droites d'étalonnage associées

### II. 3. 1. c. Choix du type de filtre

Le choix du type de filtre à utiliser a été une étape importante dans la validation du montage expérimental. En effet, le matériau dont est constitué le filtre sur lequel les particules sont déposées ainsi que sa structure vont fortement influencer les interactions du COV introduit en phase gazeuse avec sa surface. Dans un premier temps, des filtres en fibre de verre (Whatman<sup>TM</sup>, GF/F) avaient été sélectionnés comme support de récupération des particules modèles lors de leur génération puis comme support d'exposition lors des expériences de réactivité. Cependant, une très forte adsorption des COV sélectionnés a été observée à la surface de ce type de filtre. Suite à cette observation, ce type de filtre n'a plus été utilisé pour nos expériences de réactivité puisque la concentration en COV dans la cellule n'était plus constante. De plus, l'adsorption du précurseur à la surface du filtre pourrait entraîner des biais importants en modifiant les réactions entre les COV adsorbés sur le filtre et les particules modèles. Des filtres membranés de faible porosité, offrant une surface spécifique bien plus faible et constituées de PTFE, matériau reconnu comme moins « adsorbant » que la fibre de verre, ont par la suite été testés (Millipore, Fluoropore<sup>TM</sup>, 0,2 µm FG). Cette fois, ce phénomène n'a pas été observé puisque le temps nécessaire pour passer le réacteur est resté identique, que le filtre soit présent ou non à l'intérieur du réacteur. La **figure II. 15** présente quelques mesures typiques obtenues lors des tests réalisés avec les deux types de filtres dans le cas de l' $\alpha$ -pinène oxyde.

Comme le montre la **figure II. 15**, la cellule de réaction est passivée en quelques secondes (1 et 5) et le temps nécessaire pour retrouver la concentration de COV est identique en présence d'un filtre en PTFE dans la cellule (6). Par contre, lorsqu'un filtre en fibre de verre est utilisé, la concentration en COV n'est toujours pas revenue à sa valeur initiale au bout de 10 minutes (2), démontrant une interaction très forte entre le composé et la surface du filtre. Ces résultats nous ont ainsi amené à ne sélectionner que les filtres en PTFE pour notre étude.



**Figure II. 15. Suivi temporel de la concentration en  $\alpha$ -pinène oxyde ( $m/z = 153$ ) dans le réacteur – impact d’un filtre en fibre de verre et d’un filtre en PTFE**

NB : Le suivi de l’ion  $H_2^{18}O^+$ , caractérisé par  $m/z = 21$ , est indiqué ici comme témoin de la stabilité de la réponse du PTR-TOF-MS

## II. 3. 2. Préparation des particules modèles

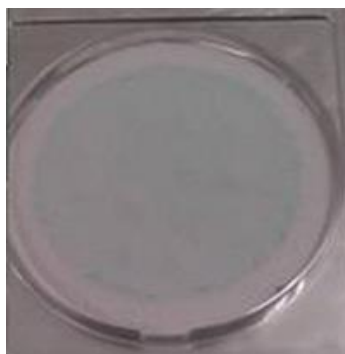
### II. 3. 2. a. Génération des particules modèles

Les particules modèles sont générées selon le système décrit précédemment (**Figure II. 2**). Les particules générées sont ensuite déposées sur un filtre en PTFE (Millipore, Fluoropore™, 0,2  $\mu m$  FG). La masse initiale exacte du filtre est déterminée à l’aide d’une balance gravimétrique (précision 0,0001 g). Le filtre est déposé dans un porte-filtre, préalablement nettoyé à l’éthanol. Le porte-filtre est ensuite placé à la sortie du dispositif de génération afin de récupérer les particules modèles pour les différentes expériences de réactivité. Au bout de 15 minutes de génération, le filtre est récupéré et pesé de nouveau par gravimétrie afin de déterminer la masse exacte de particules collectées. Dans

le cas des particules de type « faible acidité » ou « sans acidité », le filtre est directement conservé dans une boîte en verre (Duran®, Lenz Laborglas) dans le noir jusqu'à son utilisation pour l'étude de la formation d'organosulfates. Par contre, dans le cas de la solution « forte acidité », une étape supplémentaire de séchage sous flux d'azote de 5 minutes est nécessaire (cf. paragraphe II. 3. 2. c) car l'efficacité du dessiccateur n'est pas suffisante pour éliminer la totalité de l'eau contenue dans ces particules, compte tenu des propriétés hygroscopiques importantes de l'acide sulfurique.

Le système est nettoyé en nébulisant une solution d'eau milli-Q pendant environ 30 minutes entre chaque changement de solution. Chaque solution est contenue dans une bouteille spécifique afin d'éviter toute contamination entre les différentes gammes d'acidité. Les billes de silice contenues dans le dessiccateur sont régulièrement renouvelées et régénérées par séchage en étuve à 80°C en fonction du changement de couleur de l'indicateur coloré (orange à incolore quand le contenu en eau augmente). Les différentes étapes de génération des particules ont été optimisées et les tests de validation correspondants sont présentés dans les parties ci-après.

Dans un premier temps, l'homogénéité du dépôt des particules sur la surface du filtre a été vérifiée en nébulisant une solution de sulfate de cuivre. La couleur bleue, spécifique à ce composé, a permis de confirmer visuellement l'homogénéité du piégeage des particules (**Figure II. 16**).



**Figure II. 16. Vérification de l'homogénéité du dépôt des particules sur la surface du filtre à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre**

Dans un second temps, la distribution granulométrique des différentes particules générées a été étudiée par SMPS afin de s'assurer de la génération de particules submicroniques. La **figure II. 17** présente les distributions granulométriques pour les trois types de particules générées. Les particules formées sont bien de tailles submicroniques avec un diamètre moyen pour chaque solution aqueuse inférieur à 100 nm, en cohérence avec la taille des AOS dans l'atmosphère.

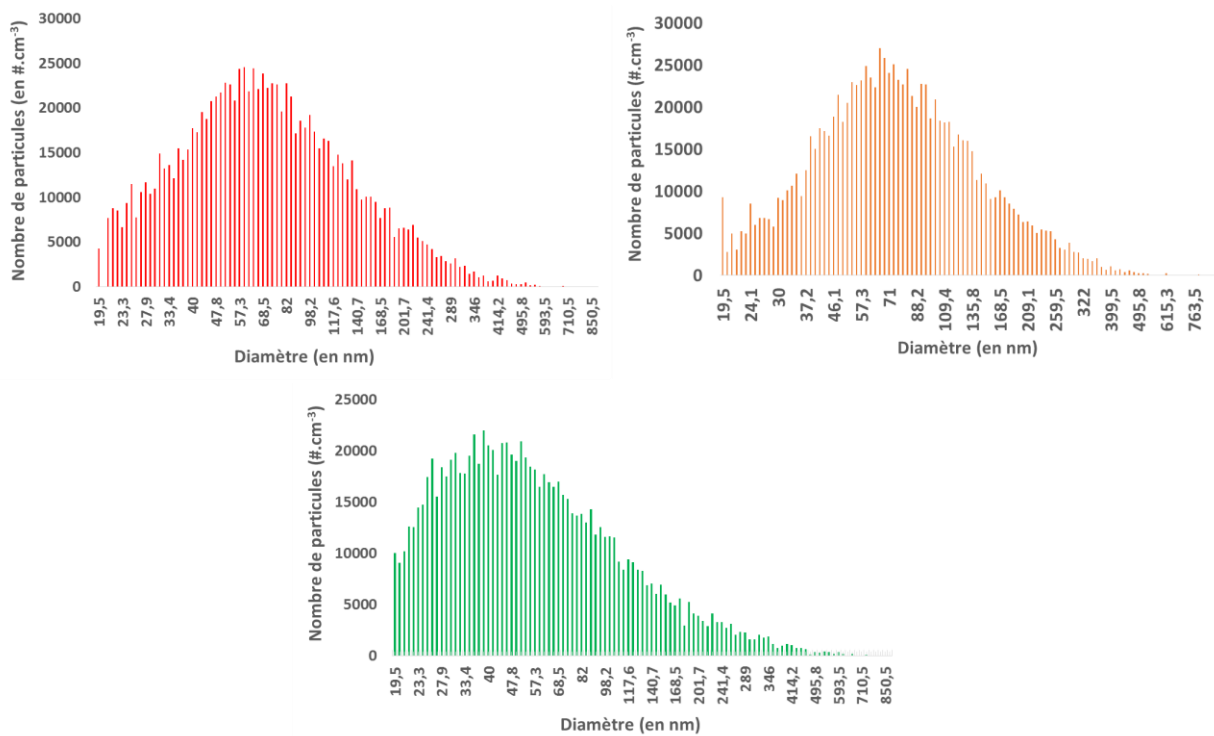
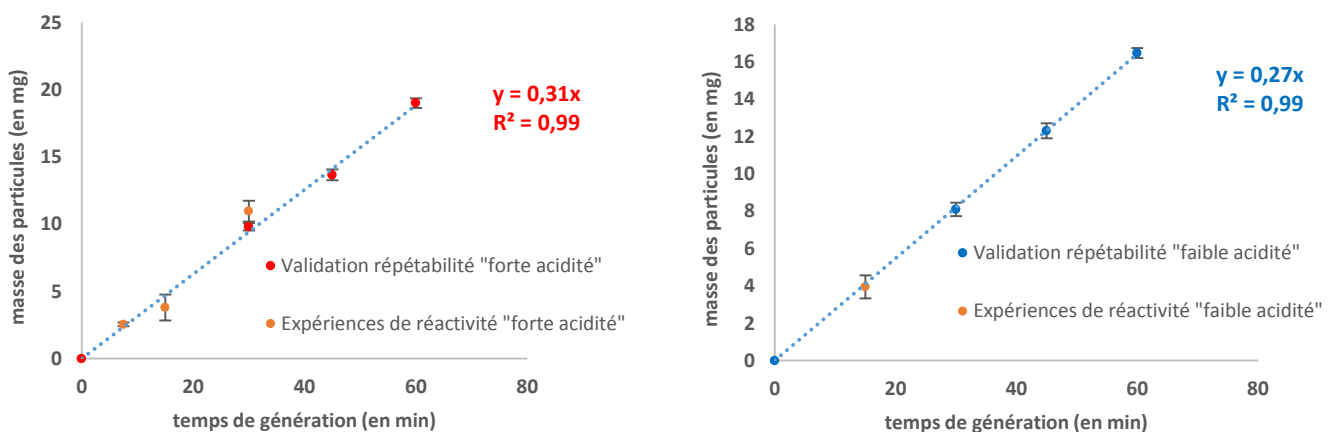
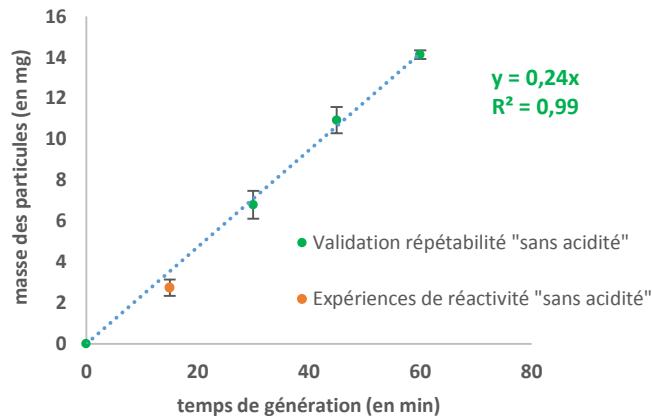


Figure II. 17. Distribution granulométrique des particules « forte acidité » (en rouge), « faible acidité » (en orange) et « sans acidité » (en vert)

### II. 3. 2. b. Répétabilité du système de génération de particules

Le système de génération des particules modèles a été validé en effectuant une droite d'étalonnage pour chaque solution aqueuse utilisée dans cette étude, afin de vérifier la linéarité de la génération des particules modèles en fonction du temps, mais également la répétabilité du système. Pour cela, des triplicatas pour trois temps de génération ont été dans un premier temps effectués. La **figure II. 18** présente ces trois droites d'étalonnage effectuées pour des temps de 30, 45 et 60 minutes.





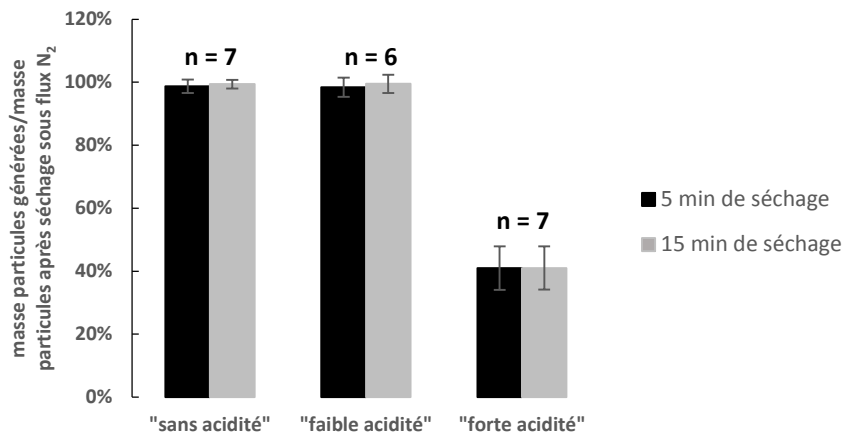
**Figure II. 18. Droites d'étalonnage du système de génération des particules modèles "forte acidité" (en rouge), "faible acidité" (au bleu) et "sans acidité" (en vert)**

Le temps de génération des particules modèles pour les différentes expériences de réactivité a été choisi comme un compromis entre un temps suffisamment court afin de pouvoir préparer rapidement un grand nombre de filtres pour les expériences de réactivité et un temps suffisamment long afin de pouvoir générer une masse de particules suffisante qui puisse être ensuite déterminée par gravimétrie. Ainsi, un temps de 15 minutes a été sélectionné, étant donné que l'incertitude de la balance (0,0001 g) permet d'obtenir une erreur inférieure à 3 % sur la détermination de la masse de particules déposées sur le filtre (2,8 % pour les expériences « sans acidité », 2,4 % pour les expériences « faible acidité » et 2,1 % pour les expériences « forte acidité »). Les points orange sur les différentes droites représentent l'ensemble des filtres générés au cours de ce travail. Au total, 19 filtres ont été générés en condition « sans acidité », 99 filtres en condition « faible acidité » et 91 filtre en condition « fortes acidité » ( $n = 9$  pour  $t = 7,5$  min,  $n = 17$  pour  $t = 15$  minutes et  $n = 65$  pour  $t = 30$  minutes). Ces résultats illustrent la très grande répétabilité des mesures obtenues pour ce montage expérimental au cours de ce travail de thèse.

### **II. 3. 2. c. Séchage des particules sous flux d'azote**

Une étape de séchage des particules sous flux d'azote a permis de valider l'efficacité du dessiccateur pour les particules modèles générées par ce montage expérimental. Pour cela, après détermination de la masse de particules générées, le filtre est repositionné dans le porte filtre puis exposé à un flux d'azote de  $1 \text{ L.min}^{-1}$ . Le filtre est soumis à ce flux d'azote pendant 5 à 15 minutes afin de vérifier l'efficacité de séchage du dessiccateur. Après chaque étape de séchage, le filtre est de nouveau pesé par gravimétrie afin de comparer la masse de particules séchées à la masse initiale.

La **figure II. 19** présente les résultats de ce test, mettant en évidence l'efficacité du dessiccateur sur l'élimination de l'eau pour les particules modèles « faible acidité » et « sans acidité ». En effet, la masse de particules présente sur le filtre reste identique, aux incertitudes près, après séchage des particules. Ainsi, la teneur en eau des particules modèles peut être estimée inférieure à 3 % en masse. Cependant, pour les particules générées à partir de la solution  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,03/0,05 M, la masse de particules piégées sur le filtre diminue de plus de 50 %, indiquant la présence d'une grande quantité d'eau. Les propriétés hygroscopiques de l'acide sulfurique, supérieures à celle du sulfate d'ammonium, pourraient expliquer l'inefficacité du dessiccateur à éliminer la totalité de l'eau présente à la surface des particules au cours de leur génération. Ainsi une étape de séchage supplémentaire a été nécessaire dans le protocole de génération des particules « forte acidité ».



**Figure II. 19. Masse de particules générées/masse de particules après séchage sous flux  $\text{N}_2$  (en %) - Les barres d'incertitudes représentent  $\pm 1\sigma$  ( $n = 3$ )**

Afin de valider cette étape de séchage pour les particules « forte acidité », six filtres supplémentaires ont été générés avec cette solution aqueuse. Les six filtres ont été pesés après génération des particules et après une étape de séchage de 5 minutes sous flux d'azote à  $1\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comme observé précédemment, une diminution d'environ 60 % de la masse a été observée. Ces six filtres ont été séchés 5 minutes supplémentaires, mais cette fois-ci aucune diminution de la masse ne fut observée. Ainsi, 5 minutes de séchage sont suffisantes pour éliminer l'eau adsorbée sur les particules. Cependant, par précaution, les filtres « forte acidité » ont de nouveau été séchés pendant 5 minutes juste avant introduction dans le réacteur lors des expériences de réactivité.

De même, dans un souci de contrôle qualité, malgré la présence de l'indicateur coloré dans les billes de silice contenues dans le dessiccateur, l'efficacité de celui-ci est contrôlé à la fin de chaque expérience de génération de particules modèles. Pour cela, l'étape de séchage sous flux d'azote de 5

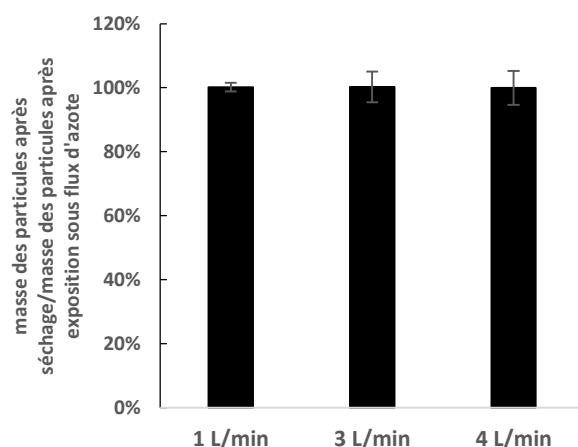


min est réalisée sur les premier et dernier filtres de la journée, quelle que soit la solution à nébuliser, afin de s'assurer que la masse reste identique avant et après séchage.

### **II. 3. 2. d. Caractérisation des pertes de particules dans le réacteur sous flux gazeux**

Comme décrit précédemment, les particules piégées sur les filtres sont introduites dans un réacteur puis exposées à un flux de COV gazeux afin d'étudier la formation d'organosulfates. L'influence de ce flux gazeux sur la perte de particules à la surface du filtre a été étudiée et caractérisée. Les particules ont ainsi été soumises à des flux d'azote d' $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , de  $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  puis enfin de  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  dans le réacteur afin de représenter les conditions des différentes expériences de réactivité.

La **figure II. 20** présente le taux de conservation de la masse initiale de particules sur le filtre soumis à des flux d'azote de 1, 3 ou  $4 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La figure ne démontre aucune perte de particules au cours de l'exposition du filtre dans le réacteur. Ce résultat est identique pour les trois types de particules utilisées dans cette étude. Ainsi, ce protocole expérimental est parfaitement adapté à l'étude de la réactivité gaz/particule dans nos conditions expérimentales.



**Figure II. 20. Influence d'un flux d'azote sur la masse de particules exposées ( $n = 5$ ) - Les barres d'incertitudes représentent  $\pm 1\sigma$  ( $n = 3$ )**

### II. 3. 3. Protocole des expériences en réacteur quasi-statique

#### II. 3. 3. a. Préparation du montage expérimental

Les particules modèles sont générées la veille ou le jour même des expériences de réactivité. Cependant, des tests de conservation (cf. paragraphe II. 4. 4) ont montré que la génération des particules pouvait être effectuée jusqu'à une semaine à l'avance. Dans la plupart des cas, les particules sont générées pendant 15 minutes et ainsi des quantités variant de 2,3 à 5,7 mg de particules modèles en fonction de l'acidité des solutions aqueuses sont piégées sur un filtre en PTFE. La masse des particules est déterminée sur une balance de haute précision (Denver Instrument Company, 0,0001g) préalablement calibrée.

Avant de débiter les expériences de réactivité, plusieurs étapes de préparation sont indispensables pour utiliser le PTR-TOF-MS dans des conditions optimales. Dans un premier temps, une étape d'élimination des gaz dissous dans la bouteille d'eau du PTR-TOF-MS est effectuée en laissant pomper ce dernier uniquement sur celle-ci (fermeture vanne pendant environ 30 minutes). Ces gaz dissous (essentiellement  $O_2$  et  $NO$ ) pourraient perturber la fragmentation des analytes par transfert de charges. Ensuite, une étape de stabilisation de la décharge créée au niveau de la cathode est nécessaire avant de pouvoir analyser la phase gazeuse dans de bonnes conditions. Pour cela, les hautes tensions du PTR-TOF-MS sont allumées, ainsi que la décharge et le détecteur, et les pressions du réacteur et de la décharge sont réglées. La décharge créée au niveau de la cathode est considérée comme stable lorsque les signaux de l'ion  $H_3^{18}O^+$  ( $m/z = 21$ ) et du dimère de l'eau ( $m/z = 37$ ) sont stables. Une carte de contrôle est, par la suite, tenue à jour afin de vérifier l'état de vieillissement de la cathode qui s'encrasse et donc l'efficacité de la décharge créée entre l'anode et la cathode. Un spectre de masse de l'air de la pièce ainsi qu'un spectre du mélange  $N_2/O_2$  utilisé au cours des expériences de réactivité sont, avant toute expérience, effectués sur une durée de 60 secondes. La pression du réacteur est généralement comprise entre 0,9 et 1,0 Torr et la pression dans la décharge entre 1,05 et 1,15 Torr afin de se placer dans des conditions où la fragmentation est limitée ( $E/n \sim 130$  Td). Les différents paramètres de la carte de contrôle sont présentés ci-dessous :

- ✓ Aire du pic  $m/z = 21$  :  $H_3^{18}O^+$
- ✓ Aire du pic  $m/z = 37$  : dimère de l'eau
- ✓ Aire du pic  $m/z = 55$  : trimère de l'eau

Les valeurs de ces trois ions permettent de vérifier l'efficacité de la formation des ions  $H_3O^+$  dans la décharge ainsi que d'évaluer l'énergie de collision dans le réacteur. En effet, une formation trop

importante de clusters indique une forte énergie de collision et donc une complexification des spectres de masse alors qu'une formation trop faible de clusters indique une faible énergie de collision et donc un transfert de proton moins efficace dans le réacteur et ainsi une diminution de la sensibilité du PTR-TOF-MS.

La présence d'une fuite au niveau de la bouteille d'eau peut être mise en évidence par le suivi de la mesure des aires des pics des ions correspondants aux gaz  $O_2$  et  $NO$ .

- ✓ Aire du pic  $m/z = 30$  :  $NO^+$
- ✓ Aire du pic  $m/z = 32$  :  $O_2^+$

La tension mesurée aux bornes de la cathode permet de suivre le vieillissement de cette dernière. Au fur et à mesure de son vieillissement, une couche d'oxyde se dépose à sa surface limitant l'efficacité de la décharge formée. Ainsi une baisse de sensibilité du PTR-TOF-MS est observée au cours de son utilisation. La cathode est changée et nettoyée lorsque sa tension devient inférieure à -150 V.

- ✓ Tension de la cathode (entre + 100 et – 200 V)
- ✓ Valeur du vide dans l'analyseur à temps de vol ( $\sim 5,0-5,3 \times 10^{-7}$  mbar)

Etant donné le vieillissement rapide de la cathode, la sensibilité du PTR-TOF-MS peut varier d'un jour à l'autre. Pour pallier ce problème, deux étalonnages sont effectués : la concentration du COV est ainsi déterminée à partir de ces deux droites d'étalonnage, effectuées en début et en fin d'expérience. La **figure II. 21** présente l'accord entre les droites d'étalonnage effectuées le matin et le soir du 14 mai 2013, journée au cours de laquelle la formation d'organosulfates à partir d'une concentration de 3,3 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde en condition « faible acidité » a été étudiée. Au cours de ce travail, les deux droites d'étalonnage (du matin et du soir) ont toujours été en accord quelles que soient les conditions expérimentales. La **figure II. 21** représente les rapports  $Ion\ 135/Ion\ 21$  et  $Ion\ 153/Ion\ 21$ , ces deux ions étant les ions majoritaires du spectre de masse de ce COV dans nos conditions de travail.

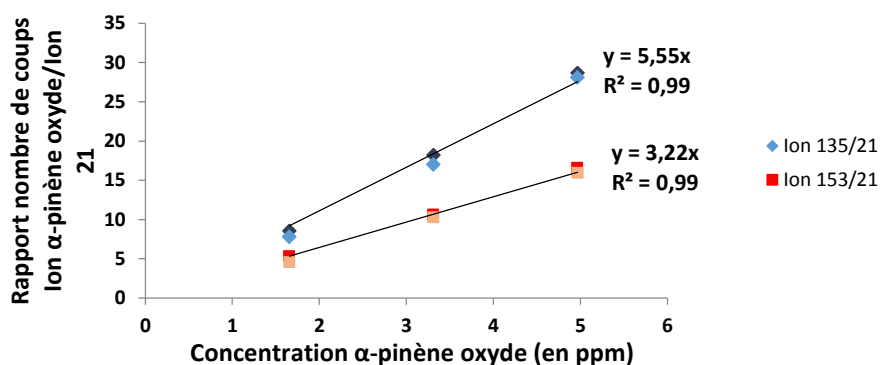


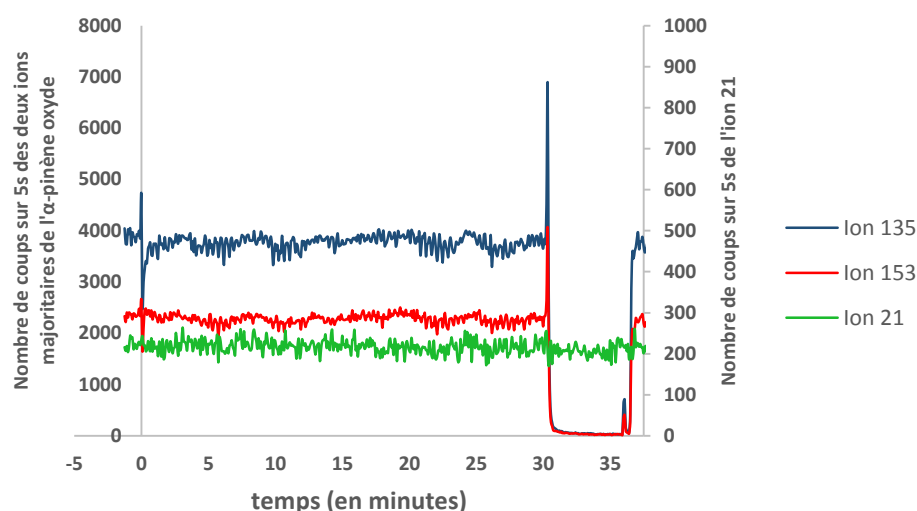
Figure II. 21. Droites d'étalonnages effectuées le matin (en clair) et le soir (en foncé) le 14 mai 2013

### II. 3. 3. b. Protocole expérimental

Avant l'introduction des particules dans le réacteur, le flux total  $N_2/O_2/COV$  circule dans le montage par la cellule de référence (en court-circuitant la cellule de réaction) afin de mesurer la concentration du COV entraîné dans le montage expérimental et de vérifier sa stabilité. Les particules, déposées sur le filtre en PTFE, sont ensuite placées dans le réacteur. Le flux gazeux est alors introduit dans la cellule de réaction par ouverture progressive d'une vanne afin d'éviter un coup de bélier. Les réactions sont effectuées dans l'obscurité complète, à pression atmosphérique et à température ambiante ( $295 \pm 3$  K). Le flux gazeux total est compris entre  $500 \text{ cc.min}^{-1}$  à  $4000 \text{ cc.min}^{-1}$  en fonction des précurseurs étudiés. Le temps d'exposition des particules est contrôlé à l'aide d'un chronomètre. L'évolution de la phase gazeuse est suivie, tout au long de la réactivité, par PTR-TOF-MS. Le mélange dans le réacteur est renouvelé suffisamment rapidement pour considérer la concentration en COV comme constante et donc se retrouver dans des conditions de pseudo-premier ordre au cours des expériences.

A la fin de la réaction, le flux de COV est stoppé et la cellule de réaction est purgée pendant 5 minutes sous un flux  $N_2/O_2$  afin d'éliminer toute trace de COV près de l'échantillon. Le flux gazeux est, ensuite, dévié du réacteur vers la cellule de référence. La circulation de l'azote dans le bulleur de COV est de nouveau permise afin de vérifier que la concentration de COV est bien toujours identique et stable afin de préparer l'expérience de réactivité suivante. Le réacteur, isolé de tout flux gazeux, est alors ouvert afin de récupérer le filtre. Les particules, piégées sur le filtre, sont pesées après la réaction afin de vérifier l'éventuelle perte en masse. Enfin, le filtre est directement placé dans un tube en polypropylène (Falcon<sup>TM</sup>, BD Biosciences) contenant 3 mL d'acétonitrile (HPLC reagent grade, Baker) ainsi que 400 à 4000 ng d'étalon « interne » de quantification (en fonction des conditions

expérimentales) avant d'être conservé au congélateur à  $-18^{\circ}\text{C}$  jusqu'à son analyse. Le protocole analytique permettant de déterminer les concentrations d'organosulfates formés est proposé plus loin dans ce chapitre (cf. paragraphe II. 4). La **figure II. 22** présente une expérience de réactivité de particules modèles « faible acidité » exposées pendant 30 minutes à une concentration constante de 3,3 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde, réalisée le 14 mai 2013. Cette figure montre bien que la concentration en COV reste constante pendant la durée de l'expérience et que la réponse du PTR-TOF-MS sur l'ion 21 est également bien stable.



**Figure II. 22. Réponse du PTR-TOF-MS sur les ions  $m/z$  21,  $m/z$  135 et  $m/z$  153 au cours de l'expérience de réactivité de 30 minutes, mettant en jeu 3,3 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde et des particules modèles « faible acidité »**

Chaque jour, après une série d'expériences, un échantillon « blanc » est systématiquement effectué en exposant des particules déposées sur un filtre dans le réacteur au flux de  $\text{N}_2/\text{O}_2$  pendant 15 minutes. Cet échantillon témoin permet de quantifier d'éventuelles contaminations des échantillons au cours des expériences. Comme expliqué précédemment, à la fin des expériences, une seconde droite d'étalonnage est réalisée afin de vérifier son accord avec la droite d'étalonnage effectuée au début.

### **II. 3. 3. c. Plans d'expériences pour l'étude cinétique de la formation d'organosulfates**

Afin d'obtenir des données cinétiques extrapolables pour les modèles de chimie atmosphérique, les expériences de réactivité ont été réalisées pour différents temps d'exposition et différentes

concentrations en précurseurs gazeux. Compte tenu des difficultés expérimentales rencontrées et afin de mener une étude complète de réactivité et d'étudier l'influence de paramètres environnementaux sur les constantes cinétique mesurées, ce travail s'est concentré, dans un premier temps, sur l'étude cinétique et mécanistique complète de l' $\alpha$ -pinène oxyde. Pour cela, de nombreuses expériences ont été effectuées afin de caractériser les cinétiques de formation des organosulfates à partir de ce précurseur gazeux. Au total, plus de 130 expériences de réactivité ont été réalisées pour de nombreux temps d'exposition compris entre 2 et 400 minutes, en faisant varier les concentrations de l' $\alpha$ -pinène oxyde en phase gazeuse et l'acidité des particules modèles. Les différentes expériences réalisées afin de mener à bien cette étude cinétique sont résumées dans le **tableau II. 4.**

Précurseurs gazeux	Particules d'ensemencement	Concentration COV (en ppm)	Temps de réaction (en min)
$\alpha$ -pinène oxyde	« Forte acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03/0,05 M	3,3	2 (n = 5) 5 (n = 5) 10 (n = 3) 15 (n = 6) 20 (n = 3) 30 (n = 3) 35 (n = 2) 45 (n = 2) 60 (n = 2) 90 (n = 4) 140 (n = 1) 400 (n = 1)
		1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 2) 200 (n = 1)
	« Faible acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06/0,005 M	3,3	2 (n = 2) 3 (n = 1) 5 (n = 5) 7 (n = 1) 10 (n = 11) 15 (n = 11) 20 (n = 1) 22 (n = 1) 25 (n = 1) 30 (n = 5) 45 (n = 2) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
		1,65	2 (n = 2) 5 (n = 1) 10 (n = 1) 15 (n = 2) 22 (n = 1) 30 (n = 2) 45 (n = 1) 60 (n = 2) 90 (n = 1)
		0,82	2 (n = 2) 5 (n = 1) 15 (n = 2) 22 (n = 1) 30 (n = 2) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
		0,33	2 (n = 1) 5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 60 (n = 1)
	« Sans acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06 M	3,3	1 (n = 1) 2 (n = 1) 5 (n = 3) 10 (n = 1) 15 (n = 3) 20 (n = 1) 25 (n = 1) 30 (n = 3) 45 (n = 1) 60 (n = 1)

Tableau II. 4. Expériences réalisées pour l'étude cinétique de la formation d'organosulfates à partir de l' $\alpha$ -pinène oxyde

Une première exploration a également été effectuée dans le cas de l'étude de la formation d'organosulfates à partir de l' $\alpha$ -pinène, du myrténal, de l'isopinocamphéol et du pinanediol. Le **tableau II. 5** présente les conditions testées pour ces quatre autres précurseurs. Des analyses en chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (**cf. paragraphe II. 4**) et à la spectrométrie de masse en tandem (**cf. Chapitre II. 5**) ont été effectuées pour l'ensemble des organosulfates détectés dans ce travail afin de proposer des mécanismes réactionnels.

Précurseurs gazeux	Particules d'ensemencement	Concentration COV (en ppm)	Temps de réaction (en min)
Isopinocamphéol	« Forte acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03/0,05 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
	« Faible acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06/0,005 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 90 (n = 1)
pinanediol	« Forte acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03/0,05 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1)
	« Faible acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06/0,005 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
myrténal	« Forte acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03/0,05 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1)
	« Faible acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06/0,005 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
$\alpha$ -pinène	« Forte acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,03/0,05 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 1)
	« Faible acidité » (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,06/0,005 M	1	5 (n = 1) 15 (n = 1) 30 (n = 1) 45 (n = 1) 60 (n = 1) 90 (n = 1)

**Tableau II. 5. Expériences réalisées pour l'étude cinétique de la formation d'organosulfates à partir de l'isopinocamphéol, du pinanediol, du myrténal et de l' $\alpha$ -pinène**



## II. 4. Développement méthodologique pour l'analyse quantitative des organosulfates

### II. 4. 1. Choix des étalons de quantification

Il n'existe aujourd'hui aucun étalon d'organosulfates disponible commercialement. C'est pourquoi la quantification de ces composés reste toujours un défi analytique. La méthode d'analyse ne pouvant pas être développée et optimisée avec les composés de référence exacts correspondants, le choix des étalons de substitution devient alors primordial. Différents étalons de substitution sont utilisés dans la littérature pour quantifier les organosulfates. Parmi eux, l'acide camphor sulfonique (CSA) (Iinuma et al., 2007b ; Kristensen et Glasius, 2011) et le galactose sulfate (GS) (Stone et al., 2012) ont été utilisés pour quantifier des organosulfates dérivés des monoterpènes lors d'études en laboratoire ou sur le terrain. Ces deux étalons ont donc été choisis, dans un premier temps, comme étalons de quantification des organosulfates. Un troisième étalon a également été sélectionné : le dipropyl sulfate (Sigma Aldrich, 97 %). Le choix de ces étalons s'est basé sur les similarités de leur structure chimique et de leur groupement fonctionnel avec les organosulfates attendus. En effet, le CSA (Sigma Aldrich, 98 %), composé d'un squelette bi-cyclique et possédant un groupement terminal sulfonate ( $R-SO_3H$ ), a une structure moléculaire très proche des organosulfates dérivés du  $\beta$ -pinène ou de l' $\alpha$ -pinène. Le galactose sulfate (Sigma Aldrich, 98 %), d'une masse moléculaire de  $282 \text{ g.mol}^{-1}$ , possède un groupement fonctionnel caractéristique de type ester de sulfate ( $R-OSO_3H$ ). Enfin, le dipropyl sulfate possède un groupement di-ester de sulfate  $R-OSO_3-R$  et pourrait être un étalon intéressant pour quantifier d'éventuels produits organosoufrés disubstitués (le groupement sulfate n'étant pas en position terminale). La **figure II. 23** présente les trois étalons sélectionnés pour le développement de la méthodologie analytique.

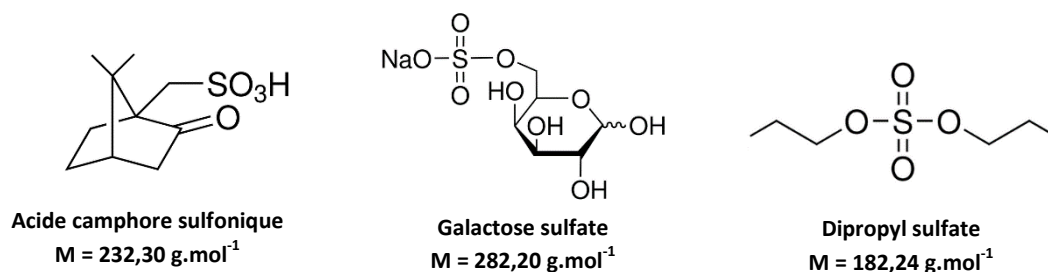


Figure II. 23. Les trois étalons de substitution choisis pour le développement analytique

Le dosage des organosulfates formés au cours des différentes expériences de réactivité en chambre de simulation atmosphérique ou en réacteur quasi-statique est basé sur une double quantification. La détermination des concentrations en organosulfates est ainsi effectuée à l'aide d'étalons internes, introduits en début de protocole analytique, ces étalons internes étant eux-mêmes quantifiés par des étalons dits « seringues », introduits en fin de protocole. Cette méthode permet de calculer les rendements des étalons internes afin de vérifier qu'il n'y a pas de perte de ces étalons et par conséquent d'analytes au cours du protocole analytique (rinçage incomplet de la verrerie, pertes par volatilisation, ...). Les différents étalons sont introduits en quantité parfaitement connues, doivent être absents de l'échantillon mais de structure et comportement proches des composés cibles. De ce fait, si les étalons internes sont convenablement choisis, ils permettent par exemple de s'affranchir des effets matriciels en mimant le comportement des composés étudiés. L'étalon « seringue » sélectionné dans cette étude pour déterminer les rendements d'extraction est l'acide octanoïque  $^{13}\text{C}$  (Isotec, 99 %).

La synthèse d'étalons de référence a également été entreprise, en collaboration avec Eric Fouquet et Philippe Hermange (ISM, Université de Bordeaux), au cours du stage de Licence 3 de Sirina Yark. La synthèse d'organosulfates dérivés de l' $\alpha$ -pinène a bien été réalisée. Cependant, les résultats de la purification de ces étalons n'ont pas été suffisamment concluants pour permettre de les utiliser comme étalons de quantification dans notre étude. Il sera, cependant, intéressant de poursuivre ce travail afin d'améliorer les incertitudes sur la quantification.

## **II. 4. 2. Optimisation de la méthode en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS)**

Au cours de ce travail, une méthode d'analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse a été développée afin d'étudier et de quantifier les différents produits formés au cours des expériences de réactivité. Les caractéristiques de cette méthode sont présentées dans les paragraphes suivants.

### **II. 4. 2. a. Principe de la mesure**

La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse est une technique de choix pour les applications environnementales. La chromatographie liquide permet de séparer les constituants d'un mélange complexe, par différence d'interaction entre trois composantes (le soluté, la phase mobile

et la phase stationnaire). Les différences d'affinités des divers constituants du mélange pour ces deux phases vont entraîner des différences entre les vitesses de migration de ces composés au sein de la colonne, qui seront ainsi plus ou moins retenus par la phase stationnaire. Les analytes sont ensuite analysés et détectés par spectrométrie de masse en mesurant le rapport  $m/z$  des ions moléculaires formés dans la source.

Dans ce travail, une méthode d'analyse en LC/MS (Agilent Technology, Série 1100 LC/MSD) a été développée en travaillant en mode electrospray (ESI). La phase mobile chromatographique est pulvérisée à travers un capillaire chargé électriquement. Un champ électrique de quelques kV est obtenu par application d'une différence de potentiel entre ce capillaire et la contre-électrode, provoquant l'accumulation de charge à la surface du liquide qui va se rompre pour former des gouttelettes fortement chargées. L'évaporation du solvant, par application d'un courant de gaz sec ( $N_2$ ), va provoquer la réduction de leur taille jusqu'au moment où les forces coulombiennes vont provoquer leur explosion. D'explosion en explosion, les ions désolvatés sont finalement émis en phase gazeuse puis guidés vers l'analyseur (ici, un quadripôle). Cette technique d'ionisation douce, permet une faible fragmentation de l'ion moléculaire et donne ainsi accès à la masse moléculaire des analytes.

La mise au point d'une méthode d'analyse par LC/ESI-MS nécessite l'optimisation de nombreux paramètres, pour la plupart liés les uns aux autres :

- ✓ la colonne chromatographique (dimensions de la colonne et choix de la phase stationnaire)
- ✓ la composition des phases mobiles
- ✓ le débit de la phase mobile
- ✓ la température
- ✓ le gradient d'élution
- ✓ le solvant d'injection
- ✓ les différents paramètres du spectromètre de masse

Ces différents paramètres ont été optimisés au cours de ce travail en utilisant, dans un premier temps, les étalons sélectionnés précédemment. Dans un second temps, de nombreux ajustements ont été effectués suite à l'analyse des premiers échantillons des expériences de réactivité.

#### **II. 4. 2. b. Optimisation des paramètres de détection en spectrométrie de masse**

La première étape dans la mise au point d'une méthode d'analyse LC-ESI-MS est l'optimisation des paramètres de détection en masse. L'optimisation de ces paramètres est réalisée à partir des trois étalons de substitution sélectionnés dans cette étude. La procédure employée consiste à injecter individuellement ces étalons en mode infusion (l'échantillon est introduit directement dans la source d'ionisation du spectromètre de masse sans séparation chromatographique) à des concentrations de l'ordre de  $100 \text{ ng} \cdot \mu\text{L}^{-1}$ . Le solvant de dilution est très important et il est conseillé de se placer dans des conditions proches de ce que seront les conditions chromatographiques.

En chromatographie en phase inverse, l'éluant est composé d'une phase aqueuse ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et d'une phase organique, généralement le méthanol (MeOH) ou l'acétonitrile (ACN). De nombreuses études ont utilisé le méthanol comme solvant d'extraction et éluant chromatographique pour l'analyse des organosulfates formés en laboratoire ou détectés dans l'aérosol ambiant (**Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Stone et al., 2012 ; Kundu et al., 2013 ; Ma et al., 2014**). Cependant, certains composés polyfonctionnalisés présents dans l'aérosol organique peuvent réagir avec le méthanol au cours de la préparation de l'échantillon, en particulier les acides carboxyliques, pour former des esters en milieu acide (**Bateman et al., 2008 ; Kristensen et Glasius, 2011**). L'ionisation des composés est favorisée en acidifiant les phases mobiles avec de l'acide acétique ou de l'acide formique.

C'est pourquoi, deux solvants d'injection ont été testés au cours de ce développement : le MeOH et l'ACN. Un plan d'expériences a été mené pour ces deux solvants avec, dans un premier temps, le détecteur en mode balayage (SCAN) afin d'optimiser la tension du capillaire et le potentiel de fragmentation « fragmentor », puis en mode sélection d'ions (SIM, Selected Ion Monitoring) afin d'optimiser la température et le débit du gaz séchant et la pression de nébulisation. La **figure II. 24** présente un schéma de la source ESI et les différents paramètres optimisés dans cette étude ainsi que les valeurs testées.

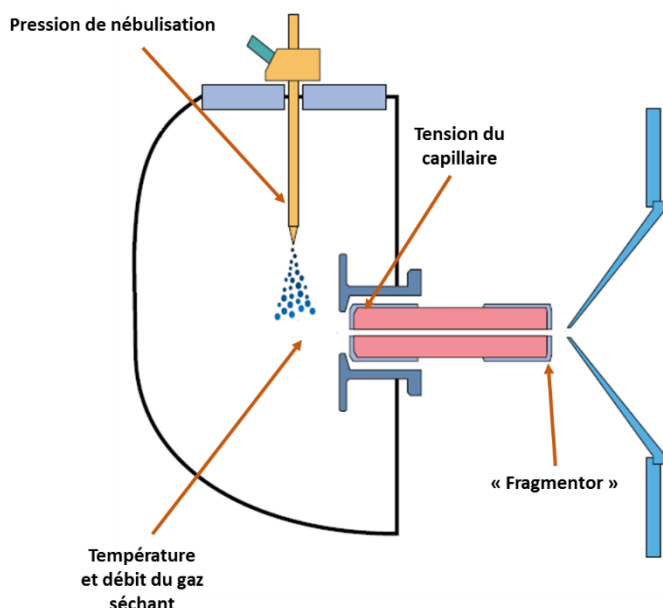


Figure II. 24. Schéma de la source d'ionisation électrospray

Paramètres	Valeurs testées
Tension du capillaire	-2000, -2500, -3000, -3500 et -4000 V
Fragmentor	50, 80, 90, 100, 110 et 120 V
Pression de nébulisation	30, 40, 50 et 60 psig
Température du gaz séchant	300 et 350 °C
Débit du gaz séchant	10, 11, 12 et 13 L.min <sup>-1</sup>

L'objectif de cette première étape est d'optimiser l'ionisation et la détection de l'ion moléculaire pour chaque étalon. Le dipropyl sulfate a rapidement été abandonné à cause de réactions d'hydrolyse dans le flacon d'injection. Cette observation est intéressante pour le devenir de ce type de molécule dans l'atmosphère et une attention particulière a donc été portée, au cours des analyses, sur les organosulfates disubstitués n'ayant pas le groupement -OSO<sub>3</sub>H en position terminal. Les ions moléculaires pour le CSA et le GS sont donc respectivement de  $m/z = 231$  ( $M - H$ )<sup>-</sup> et de  $m/z = 259$  ( $M - Na$ )<sup>-</sup>. Pour ces deux étalons la sensibilité pour ces deux étalons est légèrement meilleure dans le cas d'une analyse dans l'ACN, observation en accord avec les résultats de Kristensen et Glasius (2011). Le **tableau II. 6** présente le bilan de l'optimisation de ces différents paramètres :

Paramètres	Valeurs optimisées
Tension du capillaire	- 3000 V
Fragmentor	100V
Pression de nébulisation	30 psig
Température du gaz séchant	350 °C
Débit du gaz séchant	11 L.min <sup>-1</sup>

Tableau II. 6. Valeurs des paramètres de détection en spectrométrie de masse (Agilent Technology, Série 1100 LC/MSD) optimisés pour le CSA et le GS

### II. 4. 2. c. Optimisation des conditions chromatographiques

La composition des phases mobiles est un facteur déterminant à la fois pour la séparation chromatographique et l'ionisation en electrospray. L'optimisation du gradient d'élution et de la composition des phases mobiles (acide acétique ou acide formique) a fait l'objet de nombreux essais et adaptations au cours de ce travail. De plus, même si la première étape a été effectuée en la seule présence des deux étalons, un ajustement a été obligatoire après l'analyse des premiers résultats de réactivité. En effet, dans certains échantillons, plus de 15 produits organosoufrés ont été détectés avec des masses moléculaires très variées et donc des propriétés très différentes.

Ce gradient, présenté dans la **figure II. 25**, a été optimisé pour la séparation des différents organosulfates formés au cours de la réactivité entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et les particules modèles « forte acidité ». La durée totale de cette séparation est de 15 minutes. Notons que cette durée comprend une période de 3 minutes pour la rééquilibration de la colonne chromatographique en fin d'analyse. Une nouvelle optimisation a été effectuée en changeant la colonne chromatographique afin d'essayer d'optimiser la séparation des produits de haut-poids moléculaire mis en évidence dans cette étude. Cette optimisation est discutée dans le paragraphe II. 5.

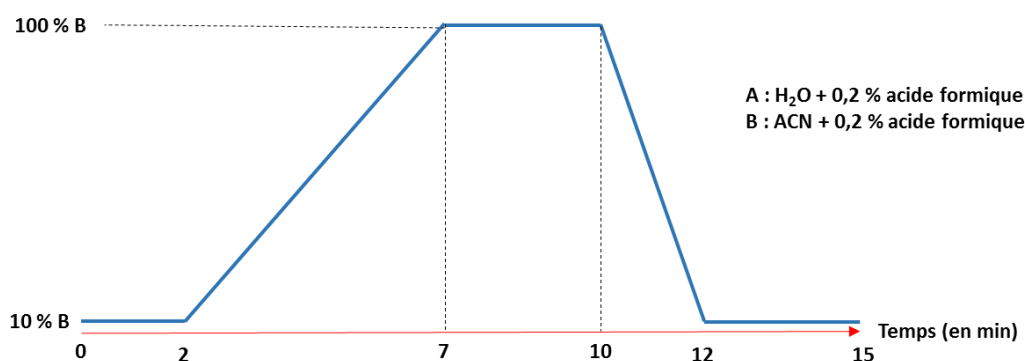


Figure II. 25. Gradient chromatographique optimisé pour la détection et la quantification d'organosulfates

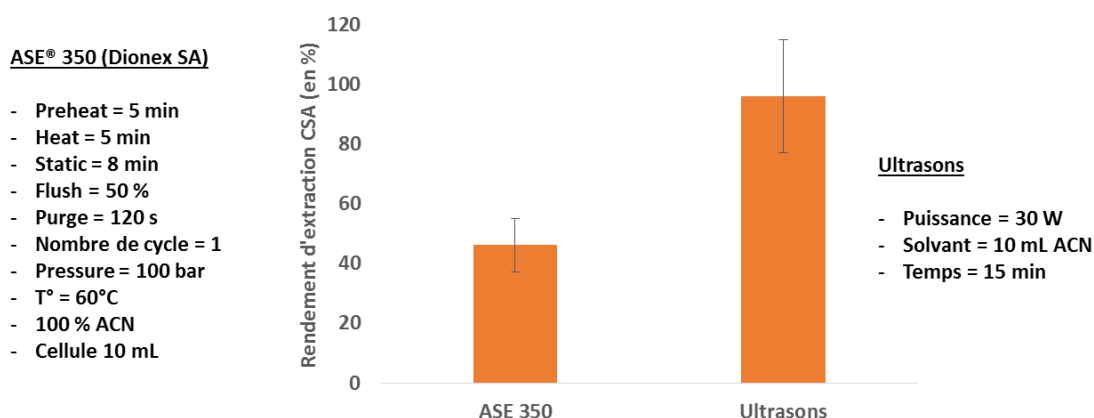
### II. 4. 3. Optimisation de la préparation de l'échantillon

L'extraction par ultrasons, suivi d'une étape de filtration puis d'une reconcentration sous flux d'azote semble la méthode de préparation, *a priori* la plus adaptée, à l'analyse des organosulfates formés en phase particulaire au cours d'expériences de réactivité en laboratoire (Surratt et al., 2008 ; Iinuma et

al., 2009 ; Ma et al., 2014) ou observés sur les aérosols atmosphériques (Surratt et al., 2008 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Stone et al., 2012 ; Ma et al., 2014). Néanmoins, étant donné que la littérature est relativement limitée dans ce domaine, différents tests ont été effectués dans cette étude afin de valider le protocole de préparation des échantillons le plus adapté.

Comme vu précédemment, l'utilisation d'un étalon seringue dans le protocole analytique permet de connaître les rendements des étalons internes et ainsi de valider ou non les étapes de préparation de l'échantillon. De nombreux problèmes ont été rencontrés concernant le protocole utilisé pour le galactose sulfate. Tout d'abord, une interaction particulière entre ce composé et les parois en verre des différents flacons entraîne des rendements inférieurs à 20 % quelles que soient les conditions testées. Ensuite, des rendements d'extraction meilleurs (i. e. autour de 80 %) ont été obtenus en remplaçant la verrerie par des flacons en plastique (Falcon<sup>TM</sup>, BD Biosciences). Cependant, en ajoutant la matrice d'intérêt, c'est-à-dire les particules modèles piégées sur un filtre, une perte totale de ce composé a été observée dans les conditions de forte acidité. L'ajout de quelques gouttes d'hydroxyde d'ammonium, pour tamponner le milieu, n'a pas permis de résoudre ce problème. Finalement, ce composé a également été abandonné lors de la validation du protocole analytique. En effet, la présence de sodium et sa structure particulière proche des glucides entraîne probablement une réactivité particulière et finalement assez différente de celle des organosulfates. Le choix du CSA reste parfaitement adapté à l'étude puisqu'une étude d'intercalibration entre l'équipe de Marianne Glasius au Danemark et l'équipe de Jason Surratt aux Etats-Unis a montré une bonne corrélation entre le CSA et des étalons synthétisés d'organosulfates dérivés du  $\beta$ -pinène.

Deux techniques d'extraction ont été testées au cours de cette étude : l'extraction par fluide pressurisé et l'extraction par ultrasons. L'extraction par fluide pressurisé permet de réaliser une extraction rapide à haute température et à haute pression. Un filtre en fibre de verre, placé au fond de la cellule d'extraction, permet de réaliser l'étape de filtration en même temps. L'extraction par ultrasons est très utilisée dans le domaine de l'analyse des aérosols organiques secondaires de par son efficacité d'extraction et la simplicité de sa mise en œuvre. De plus, contrairement à l'extraction par fluide pressurisé, de nombreux échantillons peuvent être extraits en même temps. La **figure II. 26** présente les rendements d'extraction pour le CSA pour ces deux techniques d'extraction en précisant les différents paramètres utilisés :



**Figure II. 26. Rendements d'extraction obtenus avec l'ASE 350 (n = 4) et avec l'extraction aux ultrasons (n = 4)**  
 - Les barres d'incertitudes représentent  $\pm 1\sigma$  (n = 4)

Compte tenu des rendements obtenus pour l'extraction par fluide pressurisé, en utilisant des paramètres non drastiques, ainsi que du temps nécessaire pour extraire un échantillon (> 20 minutes), le développement s'est finalement concentré sur l'extraction par ultrasons. Différents essais ont ensuite été réalisés afin de diminuer la quantité de solvant nécessaire pour l'extraction et de minimiser ainsi le temps de reconcentration. Des rendements proches de 100 % ont été obtenus après extraction de 9 tubes contenant 10 mL d'ACN (n = 3), 7 mL d'ACN (n = 3) et 3 mL (n = 3) aux ultrasons et reconcentration sous flux d'azote. Les extraits étant reconcentrés jusqu'à environ 50  $\mu$ L puis injectés dans un mélange 90 % d'eau et 10 % ACN, un volume de seulement 3 mL est donc suffisant pour notre étude. Ce protocole analytique a ensuite été validé en présence de particules modèles acidifiées ou non. Une étape supplémentaire de filtration a alors été nécessaire.

Dans un premier temps, des tubes en polypropylène composés d'une membrane de 0,2  $\mu$ m en nylon (Costar® 8169, 2 mL, Sigma Aldrich) ont été testés comme technique de filtration par centrifugation. Les rendements de seulement  $(19 \pm 3)$  % obtenus (n = 3) montre une interaction particulière entre le CSA et la membrane nylon. Ce type de filtre ne peut donc pas être utilisé pour l'analyse des organosulfates. Un second type de filtre, composé d'une membrane en PTFE (Millipore, 0,22  $\mu$ m PTFE) a, dans un second temps, été testé et a permis de valider l'étape de filtration. Les différentes conditions de la centrifugation sont présentées dans le récapitulatif de la méthode (cf. chapitre II. 4. 5).



#### II. 4. 4. Conservation des échantillons

Différents tests de conservation des échantillons ont été effectués dans le cadre de ce travail. Dans un premier temps, la conservation des filtres préparés avant les expériences de réactivité a été étudiée. En effet, comme expliqué précédemment, les particules piégées sur les filtres en PTFE sont conservées dans des boîtes en verre individuellement et placées à l'abri de la lumière. Afin de vérifier la conservation de ces filtres, une expérience de réactivité a été réalisée pendant 10 minutes en exposant à l' $\alpha$ -pinène oxyde des particules modèles ayant été générées 1 (n = 1), 2 (n = 3), 6 (n = 3) et 7 jours (n = 3) en amont. Après extraction et analyse de ces échantillons, la quantité d'organosulfates formés a été comparée pour chaque série de filtres. Les différents organosulfates observés et quantifiés au cours de cette étude seront présentés dans les articles du chapitre IV. Les tests de conservation des échantillons sont discutés en étudiant les deux organosulfates majoritaires de rapport masse sur charge m/z 249, appelé OS 249 (1) et OS 249 (2), formés au cours des expériences de réactivité avec l' $\alpha$ -pinène oxyde et déjà observés dans la littérature (Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009). La figure II. 27 présente les quantités de ces deux OS formés au cours de l'expérience de réactivité du 22 mars 2013 en condition « faible acidité ». Les niveaux de concentration en OS sont identiques aux incertitudes près, pour les filtres générés 1 jour, 2 jours, 6 jours ou 7 jours avant l'expérience de réactivité. Ces résultats démontrent la bonne conservation des filtres dans nos conditions de stockage.

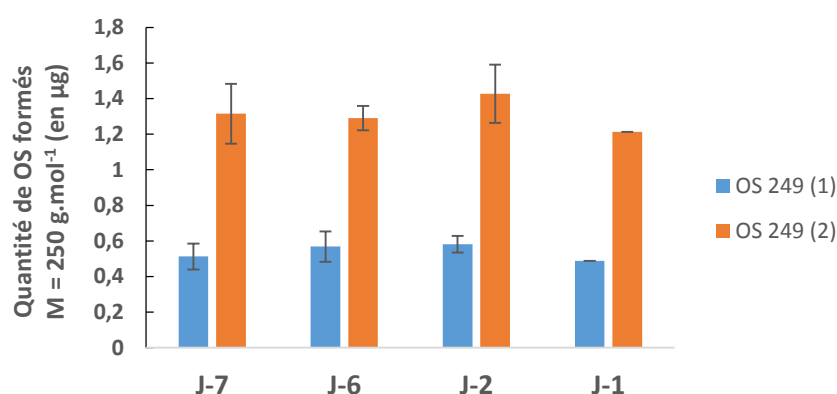


Figure II. 27. Quantité d'OS 249 (1) et OS 249 (2) formés au cours des expériences de réactivité du 22 mars 2013 en fonction du nombre de jours de conservation des particules -Les barres d'incertitudes représentent  $\pm 1\sigma$  (n = 3)

Des tests de conservation des échantillons et des extraits stockés au congélateur à -18 °C ont également été effectués. Les différents tests ont montré une bonne conservation des échantillons au congélateur en retrouvant les mêmes quantités d'OS lorsqu'analysés immédiatement après leur

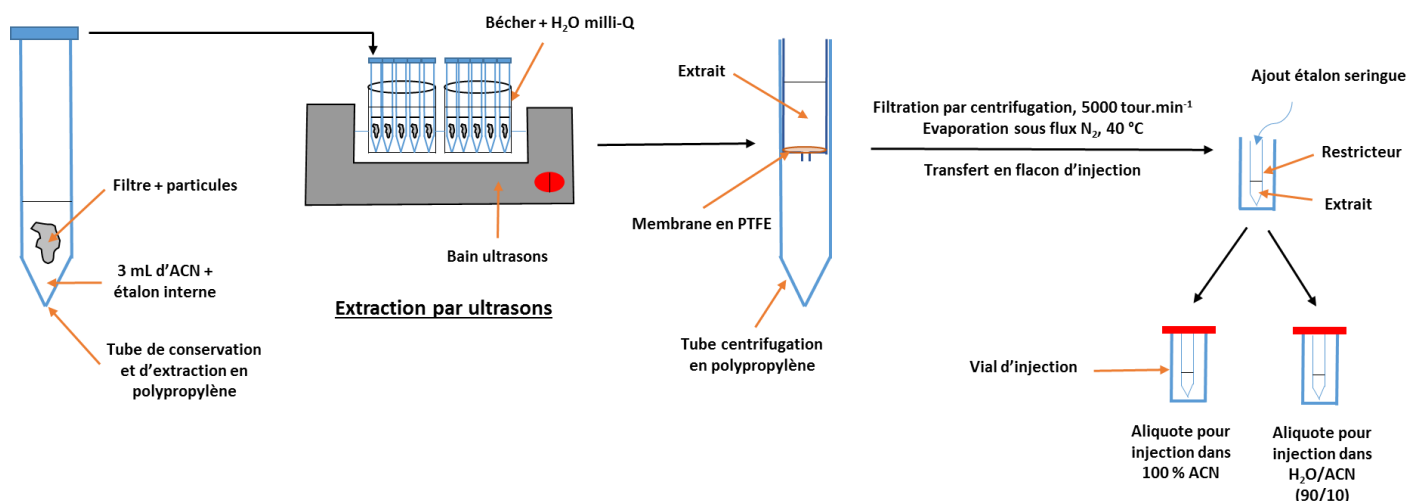
extraction ou jusqu'à 3 mois plus tard. Ces tests ont cependant mis en évidence un problème de conservation des dimères (cf. chapitre IV) en flacon d'injection dans le mélange composé à 90 % d'eau. Plus précisément, des phénomènes d'hydrolyse pour certains dimères organosoufrés ont été observés et sont discutés plus en détail dans la partie IV. Suite à ces tests, l'ensemble des échantillons sont conservés dans 100 % d'ACN. Au moment de l'injection chromatographique, un second flacon d'injection est préparé afin de placer l'échantillon dans la composition du début du gradient chromatographique, ce qui est indispensable pour obtenir une élution et une séparation de qualité pour les composés organosulfates de type « monomère ». Pour chaque échantillon, deux aliquotes sont donc préparées : une dans 100 % d'ACN afin de quantifier les dimères organosoufrés et une dans 90/10 (H<sub>2</sub>O/ACN) pour quantifier les organosulfates de plus faible poids moléculaires.

## II. 4. 5. Récapitulatif du protocole analytique

### II. 4. 5. a. Protocole analytique

Après les expériences de réactivité, les filtres sont immédiatement introduits dans un flacon en polypropylène contenant 3 mL d'ACN ainsi qu'une quantité connue d'acide camphor sulfonique, utilisé comme étalon interne, puis stockés dans un congélateur jusqu'à leur analyse. La quantité exacte d'étalon interne ajoutée est mesurée par gravimétrie sur une balance et dont la précision est de 0,001 g, ce qui correspond à environ 1 % de la masse totale d'étalon introduit.

Les différents échantillons sont placés dans un bécher, rempli à moitié d'eau milli-Q. Ce bécher est ensuite introduit dans un bain à ultrasons afin d'extraire les échantillons pendant 15 minutes à une puissance de 30 Watt. Après cette étape d'extraction, les extraits sont transférés dans les tubes de centrifugation en polypropylène, composé d'une membrane PTFE, en prenant le soin de rincer 3 fois les parois du premier tube avec de l'ACN. L'extrait est ensuite filtré par centrifugation pendant 2 min à 5000 tour.min<sup>-1</sup>. Enfin, les extraits filtrés sont reconcentrés sous flux d'azote (N<sub>2</sub>, 99,9995 %, Linde Gas) à environ 40°C, jusqu'à environ 100 µL. Le flacon est également rincé trois fois avec de l'ACN. L'extrait est transféré dans un flacon d'injection et reconcentré sous flux d'azote jusqu'à environ 50 µL. L'échantillon peut être alors conservé au moins 90 jours à -18°C. L'étalon seringue est ajouté, par gravimétrie, à cet extrait juste avant l'injection chromatographique. Un second flacon d'injection est préparé au moment de l'analyse avec 10 µL de l'extrait final et 90 µL d'H<sub>2</sub>O afin de se placer dans les conditions du début du gradient chromatographique. **La figure II. 28** synthétise le protocole analytique de préparation des échantillons, validé dans cette étude.



**Figure II. 28. Protocole analytique de préparation des échantillons pour l'analyse des organosulfates formés en laboratoire**

L'analyse des échantillons est ensuite effectuée par LC/MS (Agilent Technology, Série 1100 LC/MSD). La colonne utilisée pour la séparation des composés est une colonne Zorbax XDB-C<sub>18</sub> de longueur 15 cm, d'un diamètre interne de 2,1 mm et d'un diamètre de particules de 3,5 µm. Pour chaque analyse, 5 µL de l'échantillon sont injectés et entraînés par un débit de 0,5 mL.min<sup>-1</sup>. La composition de la phase mobile, le gradient chromatographique ainsi que les différents paramètres de spectrométrie de masse sont présentés dans la **figure II. 29**. L'ionisation est effectuée en mode ESI négatif et la détection en mode « sélection d'ions » (SIM) en fonction des ions identifiés en mode balayage (SCAN) lors de l'analyse des premiers échantillons. A chaque nouveau système, les échantillons sont également injectés en mode balayage SCAN afin de vérifier la présence ou non de produits supplémentaires.

- **Chromatographie en phase liquide** : Agilent Technologies 1100

Volume injecté :	5µL														
Débit :	0,5 mL.min <sup>-1</sup>														
Phase mobile :	A : H <sub>2</sub> O + 0,2 % acide formique B : ACN + 0,2 % acide formique														
Colonne	Zorbax Eclipse XDB-C18, 2,1 x 150 mm, diamètre particules : 3,5 µm														
Gradient	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Temps</th><th>% B</th></tr> </thead> <tbody> <tr><td>0</td><td>10</td></tr> <tr><td>2</td><td>10</td></tr> <tr><td>7</td><td>100</td></tr> <tr><td>10</td><td>100</td></tr> <tr><td>12</td><td>10</td></tr> <tr><td>15</td><td>10</td></tr> </tbody> </table>	Temps	% B	0	10	2	10	7	100	10	100	12	10	15	10
Temps	% B														
0	10														
2	10														
7	100														
10	100														
12	10														
15	10														

- **Spectromètre de masse** : Agilent Technologies 1100 series LC/MSD

ESI :	mode négatif
Fragmentor :	100 V
Tension du capillaire :	- 3000 V
Température de l'azote :	350°C
Débit du gaz séchant :	11 L.min <sup>-1</sup>
Pression de nébulisation	30 psig

**Figure II. 29. Synthèse des paramètres optimisés pour l'analyse en LC/MS**

#### **II. 4. 5. b. Etalonnage interne et contrôle qualité**

La quantification par étalonnage interne est basée sur l'utilisation des aires des pics chromatographiques. A chaque composé **i**, est associé un étalon interne **e** et à chaque étalon interne **e** est associé un étalon seringue **s**. Chacune des aires des pics chromatographiques **A<sub>i</sub>**, **A<sub>e</sub>** et **A<sub>s</sub>** est proportionnelle à la masse de chaque composé **m<sub>i</sub>**, **m<sub>e</sub>** et **m<sub>s</sub>**. Ayant ajouté les étalons par gravimétrie en début et en fin de protocole analytique et connaissant leur concentration dans les solutions, la masse du composé **i** peut alors être déterminée.

La masse du composé **i** peut ainsi être déterminée par la relation suivante :

$$m_i = K_i \times \frac{A_i}{A_e} \times m_e$$

De même, la masse d'étalon interne effectivement extraite (**m<sub>ext</sub>**) peut être calculée en appliquant la même formule au couple étalon interne/étalon seringue :

$$m_{ext} = K_e \times \frac{A_e}{A_s} \times m_s$$

où **K<sub>i</sub>** est le facteur de réponse du composé **i** par rapport à l'étalon interne **e** et **K<sub>e</sub>** est le facteur de réponse de l'étalon interne **e** par rapport à l'étalon seringue **s**.

Les facteurs de réponse **K<sub>i</sub>** de chaque composé par rapport à l'étalon interne et **K<sub>e</sub>** de l'étalon interne par rapport à l'étalon seringue sont déterminés en injectant une solution d'étalonnage. Dans notre cas, les composés **i** ne sont pas disponibles commercialement donc ne peuvent être introduits en quantité connue dans la solution d'étalonnage. Les facteurs de réponses **K<sub>i</sub>** ne peuvent donc pas être déterminés. L'étalon interne CSA a été choisi de façon à avoir des propriétés chimiques proches des analytes : nous pouvons donc prendre pour hypothèse une valeur de 1 comme facteur de réponse entre les organosulfates mis en évidence dans cette étude et l'étalon interne. Il faut, cependant,

intégrer que cette valeur entraîne une incertitude sur la quantification, qui dépend des composés. Afin de connaître les rendements de préparation et d'analyse, on suppose que la masse d'étalon seringue  $m_s$  est conservée puisque celui-ci a été introduit en toute fin de protocole analytique. Connaissant le facteur de réponse  $K_e$ , la masse d'étalon interne  $m_e$  introduit en début de protocole analytique peut être comparée à la masse  $m_{ext}$  déterminée par l'équation ci-dessus et permettre d'en déduire les rendements de préparation et d'analyse. L'étalon interne ayant été choisi pour avoir un comportement le plus proche possible de celui des analytes au cours du protocole, on peut estimer le rendement de manipulation de l'étalon interne identique à celui des différents organosulfates observés. Cette méthode de quantification permet donc une quantification plus précise en tenant compte des éventuelles pertes (manipulation, évaporation, filtration) au cours de la préparation des échantillons. Les coefficients de réponse étant dépendants des conditions chromatographiques (température, état de l'appareillage, ...), la solution d'étalonnage est injectée en début et en fin de séquence analytique ainsi que tous les dix échantillons, afin d'ajuster la valeur du facteur de réponse  $K_e$  et améliorer la justesse des résultats. De même, cette solution d'étalonnage permet également de vérifier l'intégrité du système chromatographique et les éventuels encrassements du système. Dans le cas où les valeurs du facteur de réponse entre l'acide camphor sulfonique et l'acide octanoïque  $^{13}C$  s'écartent trop des valeurs habituelles, des maintenances sont assurées sur le système chromatographique et/ou le spectromètre de masse. Les analyses des échantillons sont effectuées seulement si les conditions de séparation de détection sont optimales. Ajoutés à ces contrôles, des blancs d'injection (solvant seulement) sont injectés régulièrement au cours de la série analytique afin de s'affranchir de l'effet mémoire potentiel du système analytique. De plus, lors de chaque série d'extractions, des blancs analytiques sont extraits parallèlement aux échantillons. Il s'agit d'échantillons sans matrice qui sont extraits et qui permettent de mettre en évidence une contamination éventuelle apportée par exemple par la verrerie, le manipulateur ou encore l'air ambiant.

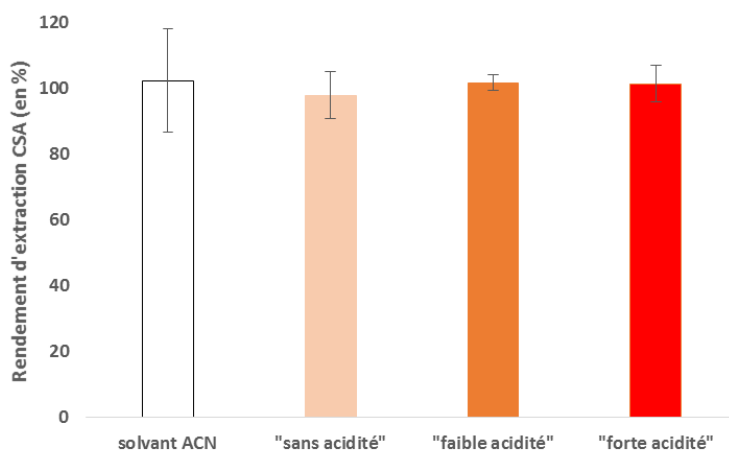
#### **II. 4. 5. c. Validation du protocole analytique**

La validation de l'intégralité du protocole analytique a été effectuée pour différents types de matrices afin de vérifier les rendements d'extraction et de préparation des échantillons dans différentes conditions :

- ✓ (A) 3 mL ACN + 1,5  $\mu$ g d'étalon interne ( $n = 5$ )
- ✓ (B) 3 mL ACN + 1,5  $\mu$ g d'étalon interne + particules modèles « sans acidité » ( $n = 5$ )

- ✓ (C) 3 mL ACN + 1,5  $\mu$ g d'étalon interne + particules modèles « faible acidité » (n = 5)
- ✓ (D) 3 mL ACN + 1,5  $\mu$ g d'étalon interne + particules modèles « forte acidité » (n = 5)

La **figure II. 30** présente le résultat de la validation du protocole analytique pour les différentes matrices. Les rendements d'extraction pour les expériences de validation avec le solvant seul ou avec les trois types de particules sont similaires et égaux à 100 % aux incertitudes près.



**Figure II. 30. Rendement d'extraction de l'étalon interne – les barres d'incertitude représentent  $\pm 1 \sigma$  d'écart-type (n = 5)**

Dans le but d'établir une gamme de concentrations de travail et de déterminer les conditions de linéarité du protocole dans son intégralité, une gamme de solutions contenant l'étalon interne (CSA) et l'étalon seringue (acide octanoïque  $^{13}\text{C}$ ) a été injectée. La réponse de l'étalon interne en fonction des différentes concentrations est présentée sur la **figure II. 31**. Il est donc possible de travailler sur une grande gamme de concentrations et d'analyser et quantifier l'ensemble des échantillons obtenus dans le cadre de ce travail pour les expériences réalisées en chambre de simulation atmosphérique ou en réacteur quasi-statique, dans les différentes conditions d'acidité testées.

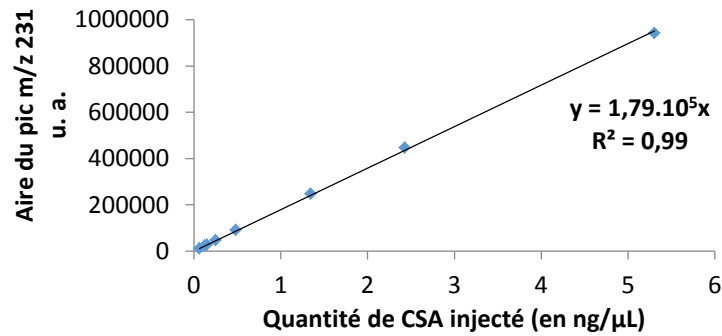


Figure II. 31. Domaine de linéarité de la réponse du LC/MS

De plus, un échantillon résultant de la réactivité entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et des particules modèles « forte acidité » a été réinjecté en effectuant une gamme de dilution afin de vérifier l'effet de la matrice sur la réponse du LC/MS. En effet, cette méthode permet de diminuer au fur et à mesure de la dilution, l'effet de matrice. Si cet effet a un impact important sur la réponse analytique, la réponse dévie de la linéarité. En effet, les extraits obtenus dans ce type d'expériences sont acidifiés, ce qui pourrait perturber la réponse de l'appareil. La **figure II. 32** présente deux droites pour la réponse de OS 249 (1) et de OS 249 (2). Cette observation prouve que l'effet de matrice est nul ou négligeable dans les conditions testées puisque la réponse reste linéaire pour l'ensemble de la gamme testée.

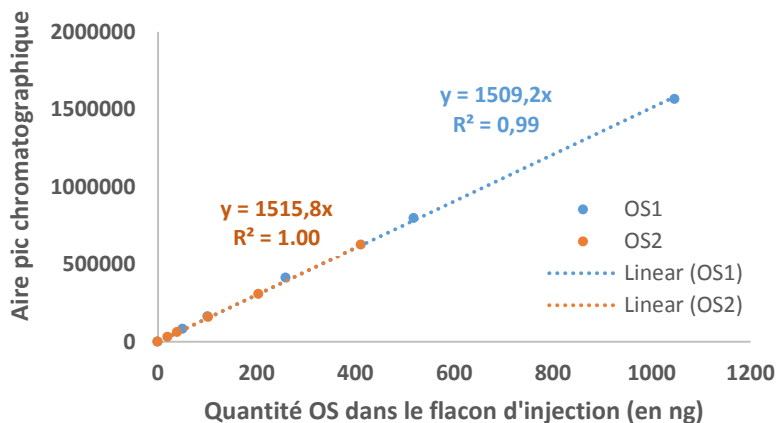


Figure II. 32. Etude de l'effet de matrice des particules « forte acidité » sur la réponse du LC/MS

## II. 5. Identification des organosulfates par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (LC-QTOF-MS)

Dans le cadre de ce travail, la mise en place d'analyses par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (Agilent 6540 QTOF) a été indispensable afin de valider la formation des organosulfates et des différents produits formés au cours des expériences de réactivité mais également de déterminer les structures moléculaires de ces composés. Les caractéristiques de cette méthode sont présentées dans les paragraphes suivants.

### II. 5. 1. Principe

La **figure II. 33** présente le principe du spectromètre de masse Agilent QTOF 6540 utilisé au cours de cette étude. Les ions formés à partir de la source d'ionisation (Dual ESI) traversent un quadripôle permettant de travailler soit en transmission des ions en mode MS, soit en filtre de masse en mode MS/MS. Le quadripôle est suivi d'une cellule de collision (hexapôle) où est maintenue une pression de gaz. Dans cette étude, le gaz  $N_2$  a été utilisé comme gaz de collision. En mode MS, la différence de potentiel aux bornes de la cellule de collision n'apporte pas l'énergie cinétique suffisante pour entraîner la fragmentation des ions. Cette différence de potentiel est augmentée en mode MS/MS, permettant la collision des ions sélectionnés (fragmentation à dissociation induite par collision, CID). Le faisceau d'ions, fragmenté ou non, est ensuite focalisé avant l'introduction dans l'analyseur à temps de vol. Les ions sont ensuite accélérés dans le tube de vol sous l'effet d'une différence de potentiel. En sortie de la zone d'accélération, les ions ont une vitesse dépendante de leur masse et de leur charge. Des ions de même masse devraient avoir la même vitesse après accélération, ceux-ci possèdent en réalité des vitesses légèrement différentes. Pour compenser ce phénomène, le réflecteur électrostatique permet de réfléchir les ions vers le détecteur. Pour les ions de même rapport  $m/z$ , le trajet parcouru par les ions les plus rapides est plus important que celui des ions les plus lents, permettant alors de refocaliser ces ions vers le détecteur et d'améliorer significativement la résolution de l'instrument. Les ions atteignent alors le détecteur à des temps différents en fonction de leur rapport  $m/z$ . La résolution de l'instrument est d'autant plus importante que le tube de vol est long et est d'environ 20 000 avec cet instrument.



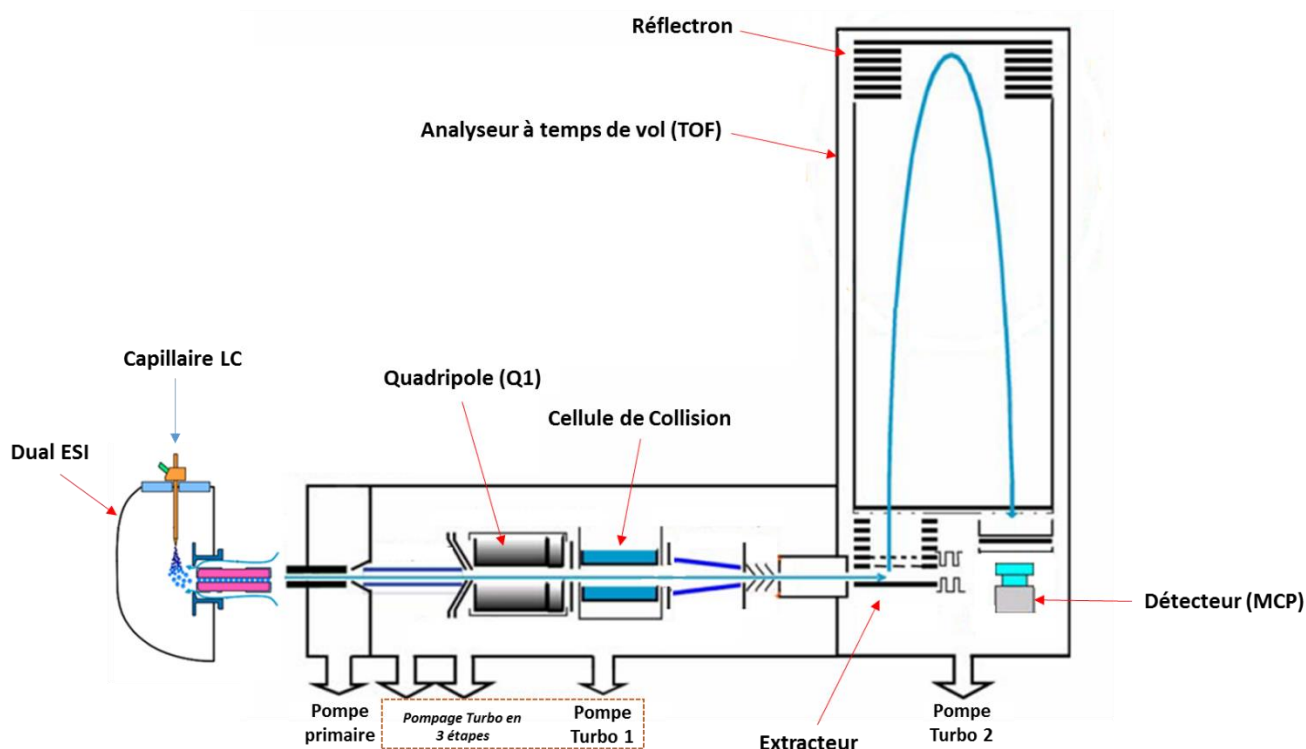


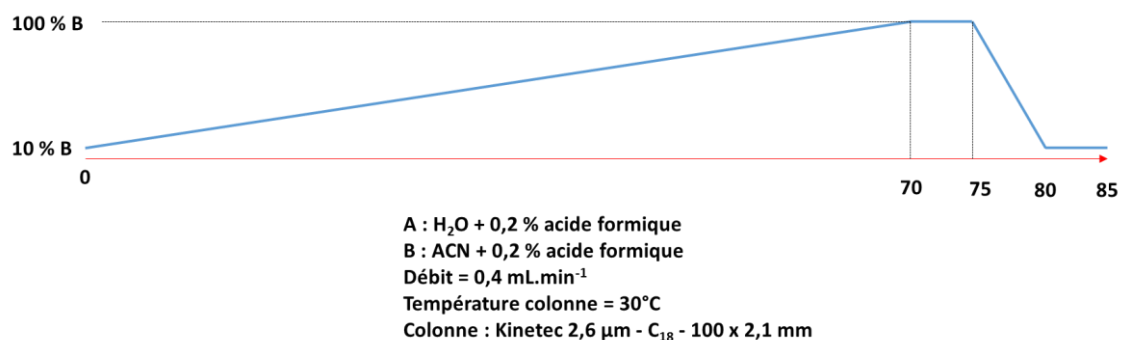
Figure II. 33. Principe de l'Agilent 6540 QTOF

La haute résolution de cet instrument est indispensable pour identifier des composés formés et confirmer la formule brute « exacte » supposée précédemment. La précision de cet instrument est inférieure à 5 ppm et donc inférieure à 0,0012 Da pour un ion de  $m/z = 250,0000$  Da. Le plus souvent, une seule formule brute peut être attribuée à un ion détecté à cette résolution ce qui permet d'identifier des composés inconnus dans un mélange complexe. Dans ce travail, l'identification d'ions fragments caractéristiques de  $m/z = 96,9601 \pm 0,0005$  ( $\text{HSO}_4^-$ ) et/ou  $m/z = 95,9525 \pm 0,0005$  ( $\text{SO}_4^-$ ) permet de confirmer que les produits observés sont bien des organosulfates.

## II. 5. 2. Optimisation des paramètres d'analyse

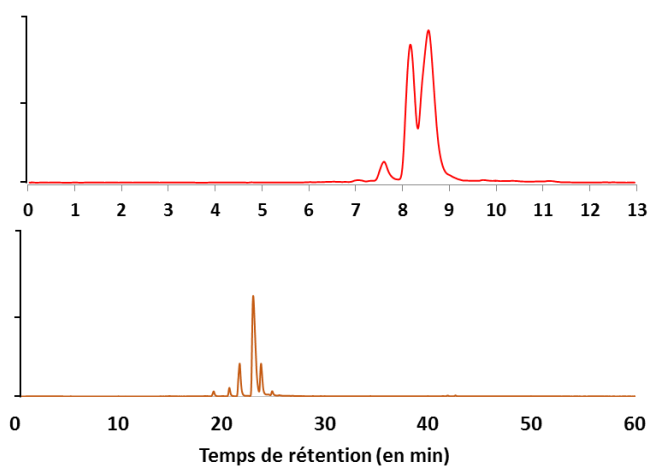
La méthode développée par LC-ESI-MS n'a pas permis une bonne séparation des composés de haut-poids moléculaires ( $> 380 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Les performances de la chaîne chromatographique du LC-QTOF-MS permettent de travailler avec des pressions plus importantes en tête de colonne chromatographique et ainsi de pouvoir changer de type de colonne et d'augmenter le débit d'élution. La première étape, avant l'identification des organosulfates formés, est donc d'optimiser la

séparation chromatographique des différents composés formés. La **figure II. 34** présente les différentes conditions optimisées pour une séparation optimale des différents produits.



**Figure II. 34. Paramètres chromatographiques optimisés pour la séparation des organosulfates**

La **figure II. 35** démontre l'amélioration de la séparation chromatographique en présentant les isomères de masse 402 g.mol<sup>-1</sup> formés au cours de la réaction entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et les particules de sulfate d'ammonium acidifiées. L'optimisation de cette séparation pour l'ensemble des composés détectés a permis d'optimiser les énergies de collisions pour chaque ion et de déterminer les structures des différents organosulfates mis en évidence dans cette étude.

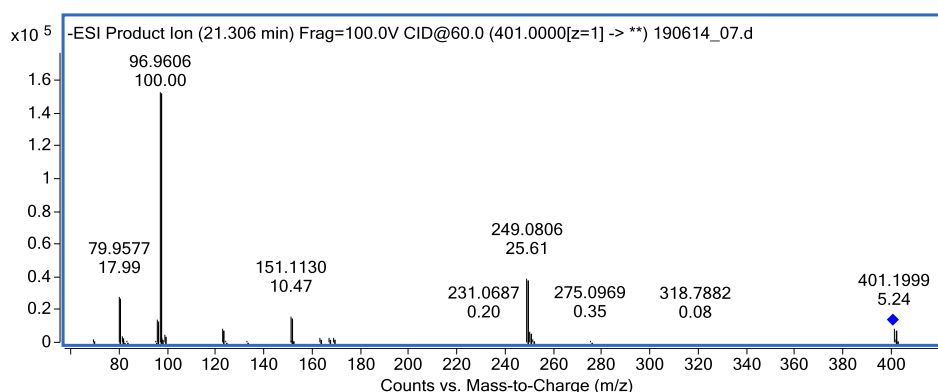


**Figure II. 35. Chromatogrammes en mode extraction d'ions m/z 401 obtenus pour les particules de sulfate d'ammonium (forte acidité) exposées à 3,3 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde par LC-ESI-MS (en haut) et par LC-ESI-QTOF-MS (en bas) - Les conditions d'analyses sont présentées dans le chapitre II. 4 pour la LC-ESI-MS et dans le chapitre II. 5 pour la LC-ESI-QTOF-MS**

Compte-tenu des nombreux tests d'optimisation de la spectrométrie de masse en LC-ESI-MS, les paramètres de la source ainsi que du quadripôle ont été conservés à l'identique dans cette étude. Un point clef de l'étude a été l'optimisation de l'énergie de collision pour chaque ion moléculaire détecté afin d'obtenir le meilleur spectre de fragmentation possible. Ainsi, l'identification des structures des organosulfates a été effectuée en trois étapes :

- ✓ **Mode MS SCAN** : L'ensemble des ions sont sélectionnés dans le premier quadripôle et sont détectés après passage dans l'analyseur à temps de vol sans subir de fragmentation dans la cellule de collision. Cette étape permet de mettre en évidence l'ensemble des produits formés pour chaque type d'expériences de réactivité. Cet instrument a permis de mettre en évidence des organosulfates non observés en LC-ESI-MS du fait de sa plus grande sensibilité. Les temps de rétention sont repérés pour l'ensemble des ions à cette étape.
- ✓ **Mode MS/MS SIM – 3 énergies de collision** : Les ions mis en évidence précédemment ont été sélectionnés dans le premier quadripôle en fonction de leur temps de rétention et sont fragmentés dans la cellule de collision à 20, 40 et 60 eV. Les ions fragments de chaque ion précurseur sont ainsi détectés. Les spectres de fragmentation permettent de déterminer les structures des différents organosulfates mis en évidence.
- ✓ **Mode MS/MS SIM – 1 énergie de collision** : Après interprétation des premiers résultats, l'énergie de collision a été optimisée pour chaque composé. Le but étant que l'ion moléculaire soit suffisamment fragmenté pour fournir le maximum d'informations structurales sans toutefois qu'il ne soit complètement fragmenté afin de conserver l'information sur la masse exacte de l'ion moléculaire. Dans cette étude, les énergies de fragmentation ont été sélectionnées entre 20 et 60 eV en fonction des composés.

Un exemple de spectre de fragmentation obtenu au cours de cette étude (réactivité de particules de sulfate d'ammonium « forte acidité » avec l' $\alpha$ -pinène oxyde) est présenté dans la **figure II. 36**.



**Figure II. 36.** Spectre de fragmentation de l'ion  $m/z$  401,2012 – temps de rétention = 21,3 min

### **II. 5. 3. Traitement des données**

Compte tenu de l'absence d'étalons disponibles commercialement et de l'absence de ces composés dans les différentes bases de données, l'identification des structures a été effectuée en se basant sur la littérature et nos connaissances en spectrométrie de masse. Un soin particulier a été apporté dans l'interprétation de ces spectres de fragmentation afin de proposer des structures pour la majorité des produits mis en évidence dans cette étude.



***Partie III. Ozonolyse de l' $\alpha$ -  
pinène : justification de  
l'approche expérimentale***



## PARTIE III. Ozonolyse de l'α-pinène : justification de l'approche expérimentale

L'ozonolyse de l'α-pinène en présence de particules d'ensemencement de sulfate d'ammonium acidifiées a été étudiée dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Cette réaction a été choisie afin de faire le lien entre la composition chimique de la phase gazeuse, celle de l'AOS formé et les voies de formation potentielles d'organosulfates dans l'atmosphère. En effet, il a été démontré précédemment que les réactions d'oxydation de monoterpènes pouvaient conduire à la formation d'espèces mixtes organosoufrées en présence de sources de sulfates dans l'atmosphère. Plusieurs raisons motivent notre étude : (i) son intérêt scientifique, dans le contexte de la formation de l'AOS pour valider notre protocole expérimental en comparant et confrontant la formation de l'aérosol avec les nombreuses études dans la littérature, (ii) démontrer l'intérêt de notre approche expérimentale en simplifiant le milieu réactionnel et en étudiant les différentes réactions hétérogènes susceptibles de conduire à la formation d'AOS. En effet, les réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère conduisent à de nombreux produits partagés entre les phases gazeuse et particulaire qui peuvent à leur tour réagir et complexifier les mécanismes réactionnels.

### III. 1. Etude de la formation d'AOS

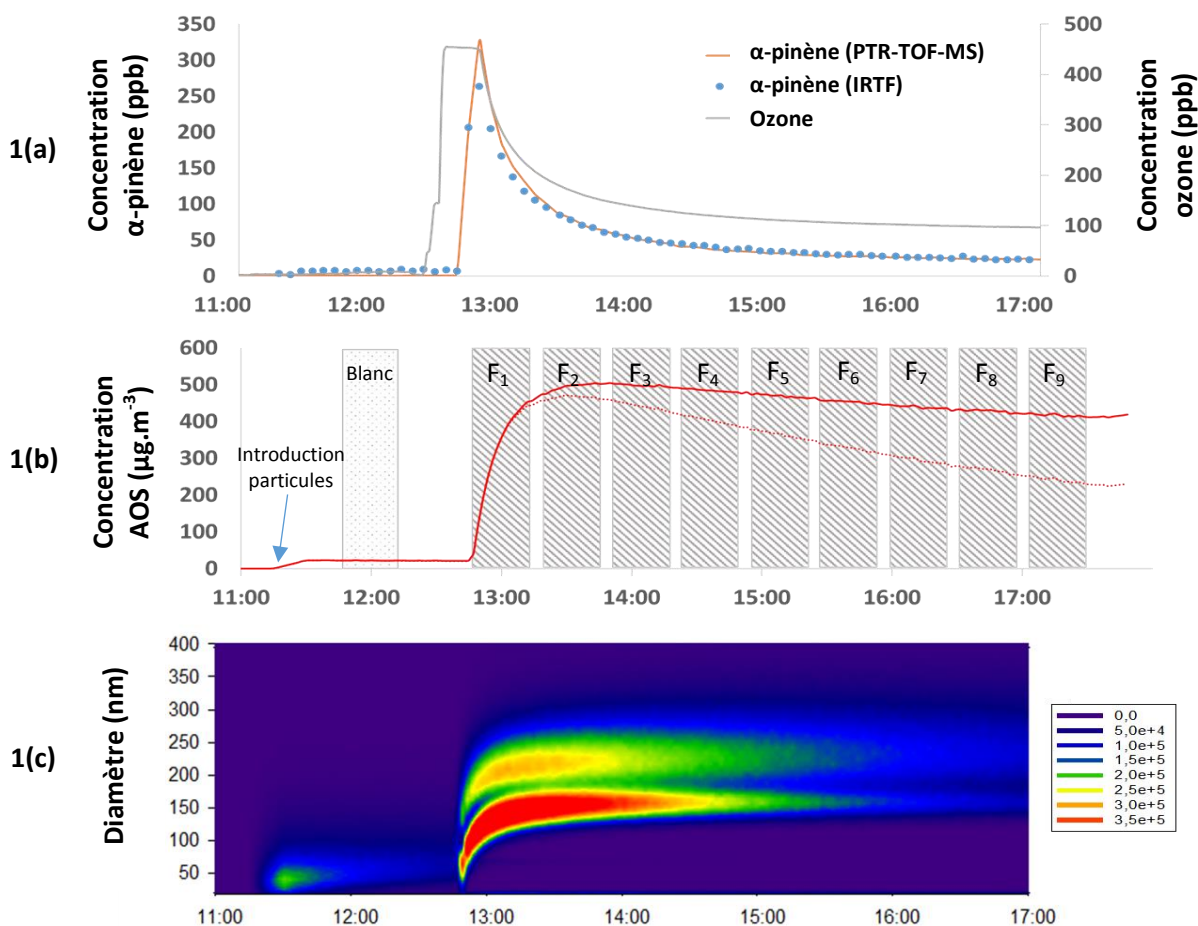
Le **tableau III. 1** présente les conditions expérimentales relatives à l'ozonolyse de l'α-pinène effectuée dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. L'expérience a été conduite dans l'obscurité, en conditions sèches ( $RH < 1\%$ ), à pression atmosphérique et en absence de piège à radicaux OH.

Concentration initiale en α-pinène (ppb)	Concentration initiale en O <sub>3</sub> (ppb)	Composition chimique des particules d'ensemencement	Concentration de la solution atomisée (M)	Concentration initiale en particules (μg/m <sup>3</sup> )	T (K)	RH (%)	ΔM particule (μg/m <sup>3</sup> )	Temps de réaction (min)
453	453	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	22	294 ± 2	< 1	480	270

**Tableau III. 1. Conditions expérimentales de l'ozonolyse de l'α-pinène et quantité d'AOS formés (ΔM)**



La **figure III. 1** présente les variations temporelles des concentrations des réactifs gazeux ( $\alpha$ -pinène et ozone) ainsi que la formation d'AOS suivie par SMPS. La concentration massique d'AOS a été déterminée en utilisant une valeur de densité de l'aérosol égale à  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ , telle que mesurée précédemment dans l'étude de Zelenyuk et al. (**2008**). Dès l'introduction de l' $\alpha$ -pinène dans la chambre (**Figure III. 1b**), une formation rapide d'AOS est observée avec une concentration massique atteignant une valeur maximale de  $480 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Deux modes de distribution sont observés (**Figure III. 1c**), via la formation de nouvelles particules par nucléation de composés organiques de faible volatilité et par condensation sur les particules inorganiques d'ensemencement déjà présentes dans la chambre. Deux heures après l'introduction de l' $\alpha$ -pinène dans la chambre, celui-ci a presque entièrement été consommé, alors que l'ozone est encore présent (environ 100 ppb) en fin d'expérience (**Figure III. 1a**).



**Figure III. 1.** Formation d'AOS dans CESAM suite à l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène : concentration des réactifs gazeux (a), concentrations massiques d'AOS mesurées (en trait pointillé) et corrigées par la dilution due aux prélèvements (trait plein) et prélèvements des particules (zones hachurées), distribution granulométrique en nombre des particules (c) –  $F_i$  correspond aux différents prélèvements sur filtre réalisés au cours de l'expérience

Afin de comparer la formation d'AOS dans cette expérience avec les données rapportés dans la littérature, le rendement de formation d'AOS ( $Y$ ), défini par la relation suivante, a été déterminé :




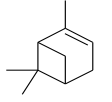
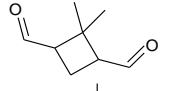
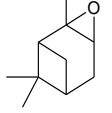
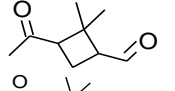
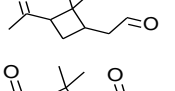
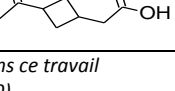
$$Y = \frac{M_0}{\Delta HC} \quad (1)$$

où  $M_0$  (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) est la concentration d'AOS formé et  $\Delta M$  est la concentration d'α-pinène ayant réagi (en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Ce concept est basé sur l'équilibre de répartition de produits semi-volatils entre les phases gazeuse et particulaire (**Pankow, 1994 ; Odum et al., 1996**). La valeur obtenue ( **$Y = 0,25$** ) dans cette étude est en accord (i) avec des études précédentes effectuées dans la même chambre, dans des conditions similaires, i. e. en conditions sèches, dans le noir et en absence de piège à radicaux OH (**Wang et al., 2011 ; Maurin, 2013**), et (ii) les courbes de rendement d'AOS rapportées dans d'autres études sur la formation d'AOS issus l'ozonolyse de l'α-pinene (**Hoffmann et al., 1997 ; Griffin et al., 1999 ; Cocker III et al., 2001 ; Saathof et al., 2009**).

## III. 2. Etude des produits d'oxydation

### III. 2. 1. Identification des produits en phase gazeuse

La composition chimique de la phase gazeuse a été suivie en ligne par PTR-TOF-MS et par spectroscopie IRTF. Huit produits oxygénés majoritaires ont été observés suite à l'ozonolyse de l'α-pinène. L'identification des produits gazeux, présentés dans le **tableau III. 2**, a été effectuée soit en se basant sur la présence d'ions caractéristiques détectés par PTR-TOF-MS et déterminés par analyse de composés standards ou à partir de spectres de références obtenus dans la littérature (**Yu et al., 1999 ; Berndt et al., 2003 ; Yu et al., 2008 ; Camredon et al., 2010**), soit par déconvolution des spectres infrarouges à partir de spectres de références.

Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Composé	Structure	Identification en ligne	m/z (PTR-TOF-MS)
30,03	Formaldéhyde		IRTF	-
58,10	Acétone		PTR-TOF-MS	59
60,05	Acide acétique		PTR-TOF-MS	61
136,23	α-pinène		PTR-TOF-MS et IRTF	137, 81 <sup>a</sup>
140,18	2,2-diméthyl- cyclobutyl-1,3- dicarboxaldéhyde		PTR-TOF-MS	141
152,23	α-pinène oxyde		PTR-TOF-MS et IRTF	153, 135, 109, 93 <sup>a</sup>
154,21	Norpinonaldéhyde		PTR-TOF-MS	155, 137 <sup>b</sup>
168,23	Pinonaldéhyde		PTR-TOF-MS et IRTF	169, 151, 123, 109, 107 <sup>b</sup>
184,23	Acide pinique		PTR-TOF-MS	185, 167, 139 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> identification basée sur l'injection de composé étalon dans ce travail

<sup>b</sup> identification basée sur l'étude de Camredon et al., (2010)

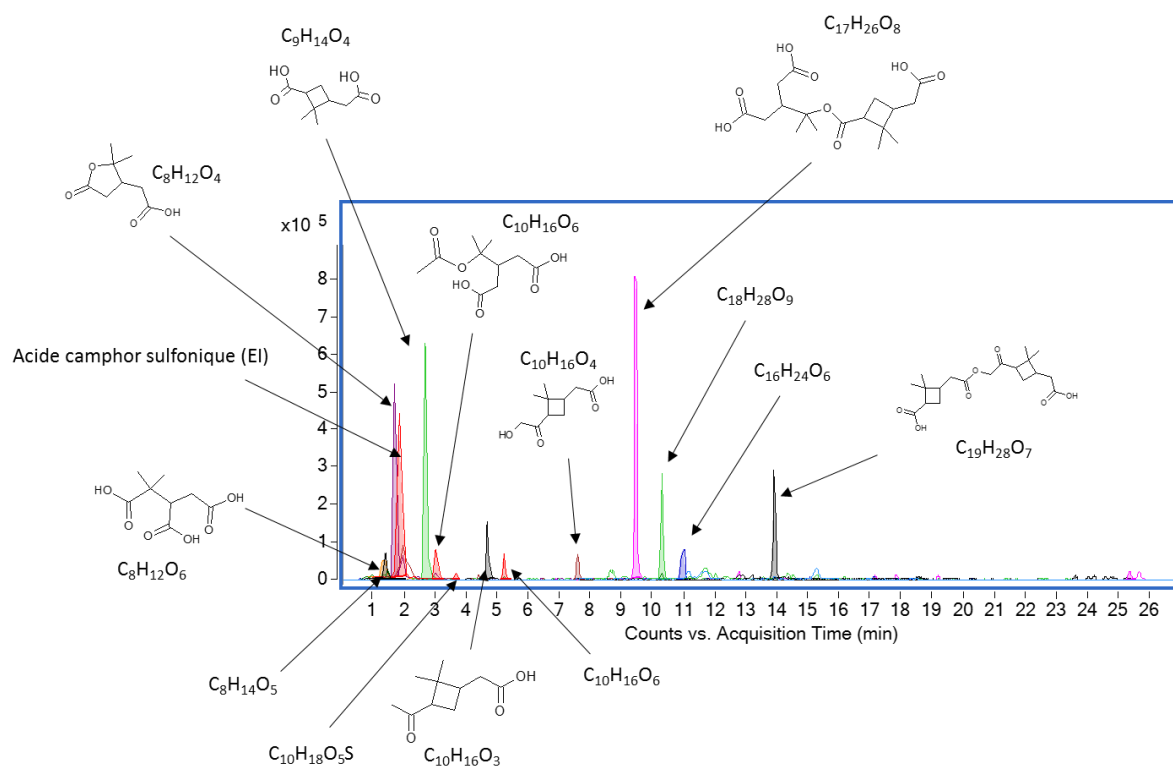
**Tableau III. 2. Composés majoritaires mis en évidence en phase gazeuse, détectés par PTR-TOF-MS et IRTF au cours de l'ozonolyse de l'α-pinène**

Les principaux produits gazeux mis en évidence dans cette étude sont l'acétone (m/z 59), l'acide acétique (m/z 61), le formaldéhyde (IRTF) et le pinonaldéhyde (m/z 169, 151, 123, 109, 107). Par ailleurs, parmi tous les produits identifiés, certains l'ont été comme produits secondaires dans de précédentes études d'oxydation de l'α-pinène tels que le pinonaldéhyde (m/z 169), le norpinonaldéhyde (m/z 155) ou l'acide pinique (m/z 185) (**Glasius et al., 2000 ; Ma et al., 2008 ; Camredon et al., 2010**). L'α-pinène oxyde, produit de première génération de l'ozonolyse de l'α-pinène, formé avec un rendement de formation de 3 % dans l'étude de Berndt et al. (**2003**) a également été détecté dans ce travail par PTR-TOF-MS et IRTF. Les profils temporels de ces différents produits gazeux sont présentés dans l'**annexe 2**.

## III. 2. 2. Composition chimique de l'AOS

### III. 2. 2. a. Identification structurale

La **figure III. 2** présente le chromatogramme représentant les principaux produits identifiés dans la phase particulaire. Ainsi, dans ce travail, plus de 12 produits d'oxydation ont été identifiés au sein de l'AOS tels que des acides terpénoïques et des dimères de type esters. L'identification des molécules qui constituent l'AOS a été effectuée dans un premier temps sur le filtre intégratif ( $F_{\text{tot}}$ ) dont le prélèvement a été assuré pendant toute la durée de l'expérience de réactivité. L'analyse de la matière particulaire par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (LC-QTOF-MS) a permis d'apporter un grand nombre d'informations pour identifier les différentes molécules détectées à partir de spectres de références obtenus dans la littérature, à partir de bibliothèques de spectres ou à partir de nos connaissances sur l'ionisation et la fragmentation de ce type de molécules. Les analyses ont seulement été effectuées en mode négatif. Les masses exactes mesurées par LC-QTOF-MS présentent une erreur minimale bien inférieure au critère utilisé couramment ( $< 5$  ppm), ce qui permet de confirmer la formule brute proposée. Les structures et les spectres de fragmentation des différents produits identifiés dans ce travail sont respectivement présentés dans le **tableau III. 3** et dans l'**annexe 3**.



**Figure III. 2. Chromatogramme des principaux produits identifiés en phase particulaire**

L'acide pinique et l'acide terpénylique ont pu être identifiés en se basant sur les spectres de fragmentation obtenus dans ce travail (**Annexe 3**) et également en les confrontant à ceux présentés dans des études précédentes (**Claeys et al., 2009 ; Yasmeen et al., 2010**). D'autres traceurs de l'ozonolyse de l'α-pinène ont également été observés et identifiés tels que l'acide pinonique, l'acide diaterpénylique (DTA), l'acide 10-hydroxy-pinonique, l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA), l'acide diaterpénylique acétate (DTAA) (**Yu et al., 1999 ; Gao et al., 2010 ; Yasmeen et al., 2010 ; Yasmeen et al., 2012 ; Kristensen et al., 2013 ; Kristensen et al., 2014**). L'identification de composés de générations plus avancées tels que le MBTCA démontre la bonne maîtrise du vieillissement de l'AOS dans la chambre.

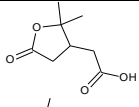
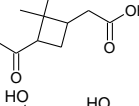
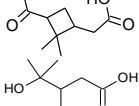
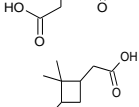
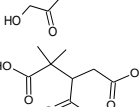
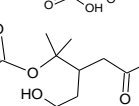
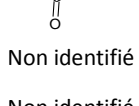
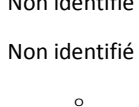
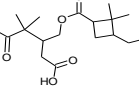
Composé	Structure	Formule brute	Ion moléculaire [M-H] <sup>-</sup> (m/z)	Erreur relative (ppm)
Acide Terpénylique		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	171,0663	2,92
Acide pinonique		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	183,1027	2,18
Acide pinique		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	185,0819	- 2,16
Acide diaterpénylique (DTA)		C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>	189,0768	1,27
Acide 10-hydroxy-pinonique		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	199,0976	1,50
Acide 3-Méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA)		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	203,0561	4,43
Acide Diaterpenylique acétate DTAA		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	231,0874	1,73
MW 232	Non identifié	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>	231,0874	0,21
MW 250	Non identifié	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> S	249,0802	-1,06
MW 312	Non identifié	C <sub>16</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	311,1500	3,21
Ester Pinyldiaterpenylique MW 358		C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	357,1555	3,07
Ester Pinonyl-pinyl MW 368		C <sub>19</sub> H <sub>28</sub> O <sub>7</sub>	367,1762	- 0,27
MW 388	Non identifié	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>9</sub>	387,1661	- 1,55

Tableau III. 3. Composés majoritaires mis en évidence dans l'AOS par LC-QTOF-MS

Au cours de l'expérience d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, trois dimères de type ester ont pu être observés : l'ester pinyl-diaterpényle ( $M = 358 \text{ g.mol}^{-1}$ ), l'ester pinonyl-pinyle ( $M = 368 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et un dimère de masse molaire  $388 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les spectres de fragmentation de ces dimères sont présentés dans la **figure III. 3**. Le dimère de masse molaire  $358 \text{ g.mol}^{-1}$  (temps de rétention = 9,5 min) est un traceur connu d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, formé à partir de l'acide pinique et de l'acide diaterpényle. L'identification de ce composé, également mis en évidence dans de précédentes études (**Gao et al., 2010 ; Yasmeen et al., 2010 ; Kristensen et al., 2013**), a été effectuée grâce aux fragments caractéristiques  $m/z$  171,0663 ( $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4^-$ ) et  $m/z$  185,0819 ( $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4^-$ ). L'ion  $m/z$  171 pourrait correspondre à la perte d'une molécule d'eau à partir de l'acide diaterpényle ( $M-H$ ). L'ion moléculaire  $m/z$  367 (temps de rétention = 13,8 min) correspond également à un traceur connu, formé à partir de l'acide pinique et de l'acide 10-hydroxypinique (**Müller et al., 2008 ; Yasmeen et al., 2012**). Le spectre de fragmentation de ce composé montre la formation de différents ions fragments :  $m/z$  349 (perte de molécule d'eau),  $m/z$  199 (acide 10-hydroxypinique) et  $m/z$  185 (acide pinique). Les ions  $m/z$  167,  $m/z$  141 et  $m/z$  123 correspondent aux fragments majoritaires obtenus dans le spectre de fragmentation de l'acide pinique (**Annexe 3**). Enfin, le dimère de masse molaire  $M = 388 \text{ g.mol}^{-1}$  pourrait être formé à partir de l'acide diaterpényle ( $m/z$  189,0768) mais l'identification structurale de ce composé n'a pas pu être finalisée dans ce travail. Les fragments de ce composé observés en ESI(-)MS/MS sont en accord avec ceux rapportés par Gao et al. (**2010**) et Kristensen et al. (**2014**). Ces observations démontrent que les réactions d'estérification sont importantes et peuvent conduire à la formation de composés de haut-poids moléculaire. Cependant, aucun oligomère impliquant plus de deux motifs n'a été détecté au cours de cette étude.

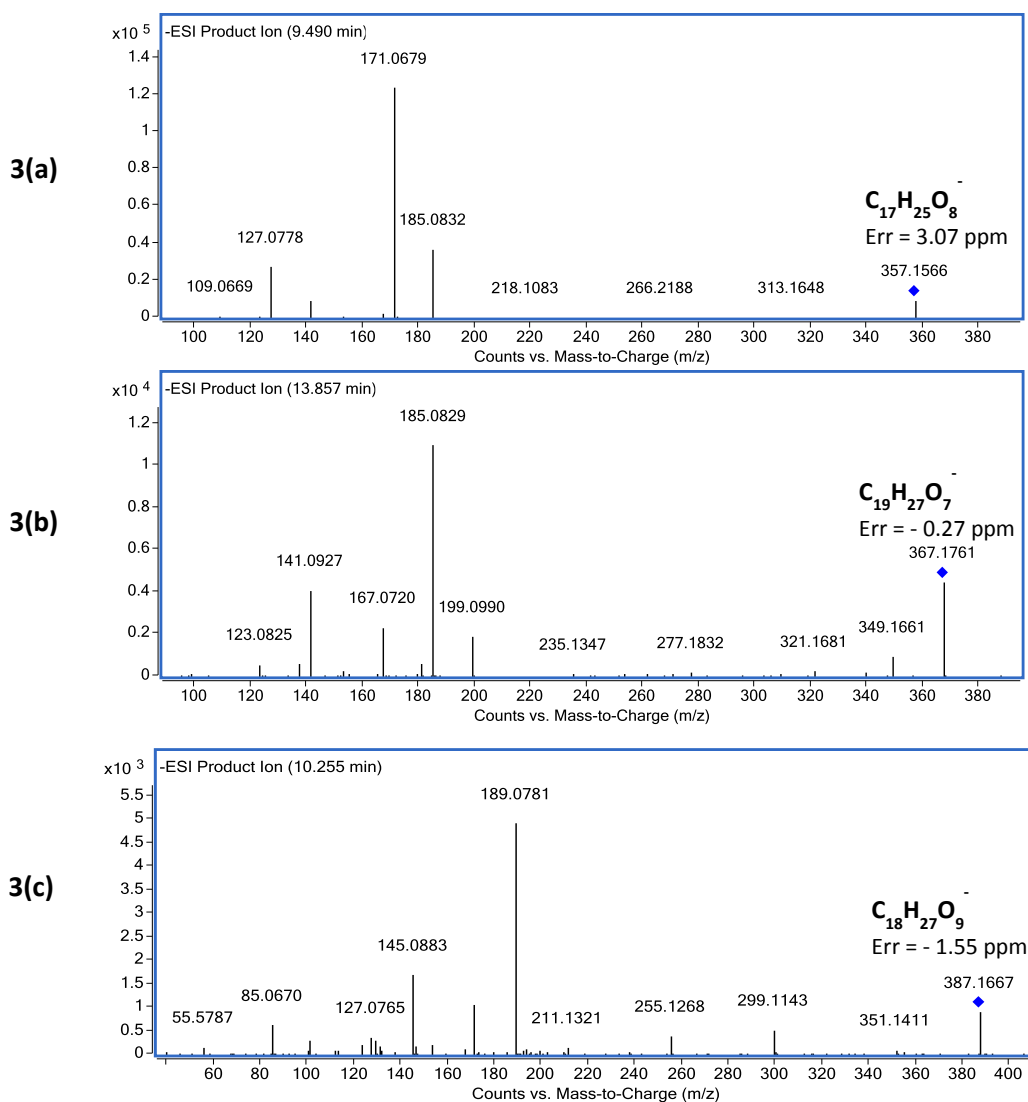


Figure III. 3. Spectres de fragmentation des dimères de type ester observés au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, (3a)  $M = 358 \text{ g.mol}^{-1}$  (3b)  $M = 368 \text{ g.mol}^{-1}$  et (3c)  $M = 388 \text{ g.mol}^{-1}$

### III. 2. 2. b. Profils temporels

La **figure III. 4** présente le profil temporel de l'acide pinique formé au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène. Les profils temporels des autres composés mis en évidence dans ce travail sont présentés, dans l'**annexe 3**, grâce aux différents prélèvements effectués au cours de la réactivité ( $F_1$ - $F_9$ ) et à la sensibilité élevée de la méthode analytique développée dans ce travail ( $LQ_{(\text{acide camphor sulfonique})} = 10 \text{ pg}$ ). Les courbes en trait plein sont seulement présentées pour une meilleure visualisation des tendances temporelles. La quantification de ces composés est donnée à titre indicatif pour discuter des profils temporels des composés. En effet, aucun étalon spécifique n'a été utilisé dans cette étude

pour ces composés et ils ont été quantifiés avec le camphor sulfonique acide, étalon de substitution des organosulfates utilisés dans cette étude.

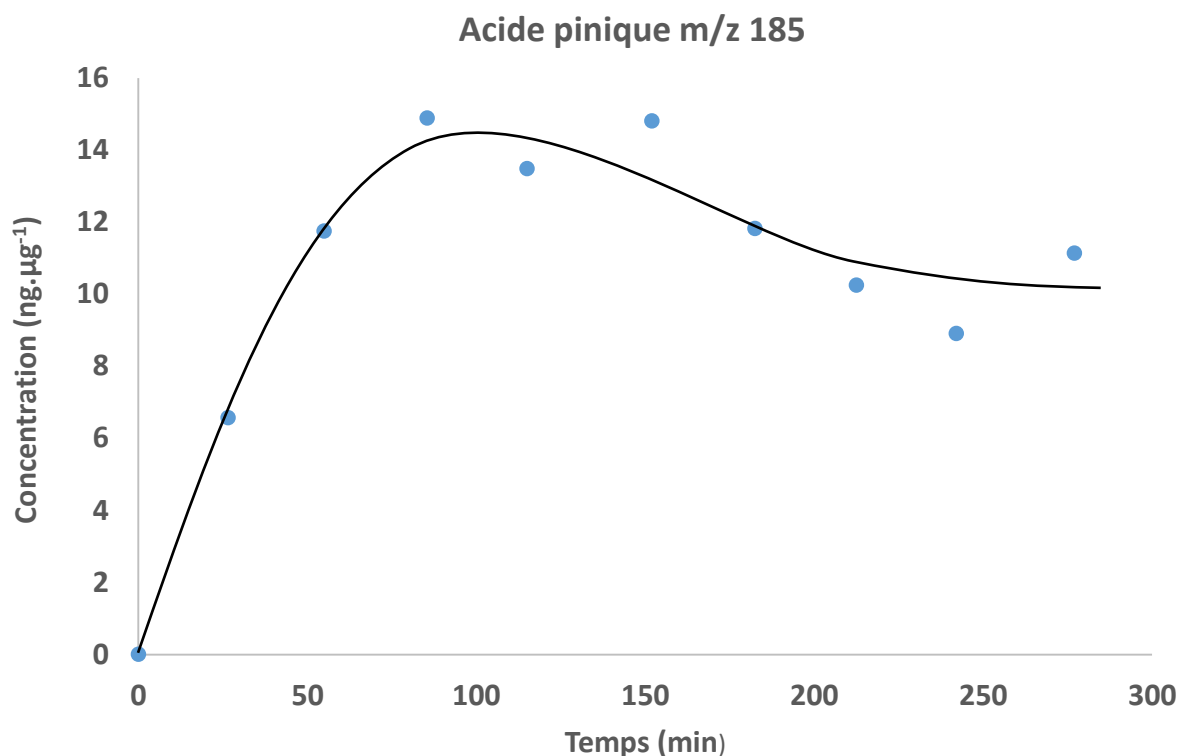


Figure III. 4. Profil temporel de l'acide pinique (m/z 185) au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

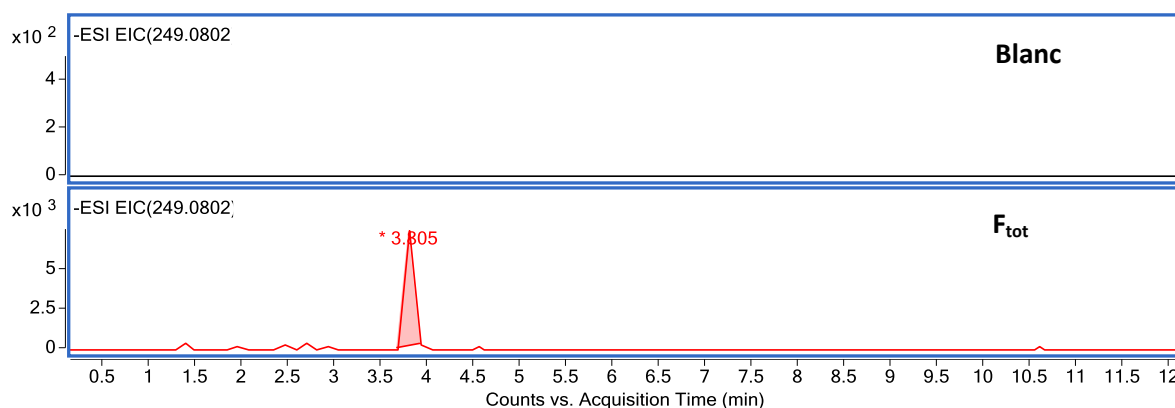
Différentes conclusions peuvent être formulées :

- ✓ Les 3 dimères sont détectés dès les 25 premières minutes de réaction, indiquant qu'ils sont formés dans les mêmes délais que certains produits de première génération. Les mêmes observations ont été obtenues dans des études différentes présentant également les profils temporels de plusieurs produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en phase particulaire (**Kristensen et al., 2013 ; Kristensen et al., 2014**).
- ✓ La concentration du MBTCA est très faible dans le premier filtre, confirmant que c'est un produit d'oxydation de deuxième génération (**Müller et al., 2012**).
- ✓ Certains produits (acide 10-hydroxypinonique, acide pinique, ...) voient leur concentration diminuer en fin d'expérience. Ils sont probablement oxydés à leur tour par l'ozone ou le radical OH (formé au cours de la réactivité) ou mis en jeu dans des réactions de dimérisation.



**III. 2. 2. c. Formation d'organosulfates**

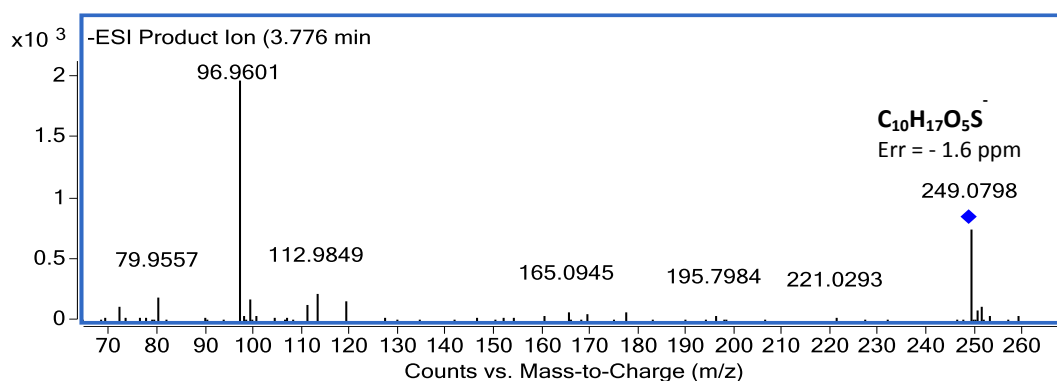
Parmi les 21 produits d'oxydation observés dans ce travail, un seul organosulfate a été détecté. La **figure III. 5** présente le chromatogramme pour l'ion extrait  $m/z$  249 dans le blanc de chambre et dans l'échantillon  $F_{tot}$ . La masse exacte obtenue par spectrométrie de masse à haute résolution indique que la formule brute de ce composé est  $C_{10}H_{18}O_5S$ .



**Figure III. 5. Chromatogramme pour l'ion extrait  $m/z$  249, (a) blanc et (b) échantillon  $F_{tot}$**

Le spectre de fragmentation de cet ion, présenté sur la **figure III. 6**, indique la formation de l'anion bisulfate  $HSO_4^-$   $m/z$  97. La formation de l'anion bisulfate  $HSO_4^-$   $m/z$  97 implique un atome d'hydrogène en position  $\beta$  associé à la rupture de la liaison C-O du groupement sulfate organique (**Attygalle et al., 2001**). Cet ion fragment, caractéristique de la famille des organosulfates, est utilisé comme confirmation de l'identification d'organosulfates lors d'études en laboratoire ou sur le terrain (**Surratt et al., 2008**). Certains études précédentes ont rapporté la formation d'organosulfates  $m/z$  249 lors d'expériences d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (**Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008**). Cependant, ce composé ne correspond pas aux deux isomères majoritaires mis en évidence dans ces études (i.e. 3-pinanol-2-hydrogen sulfate et 2-pinanol-3-hydrogen sulfate). En effet, le spectre de fragmentation ne présente pas l'ion fragment  $m/z$  151 observé dans ceux des organosulfates  $m/z$  249 obtenus par Surratt et al. (**2008**) et Iinuma et al. (**2009**). De plus, ces deux organosulfates ont été mis en évidence dans la suite de ce travail lors de l'étude de la réaction de l' $\alpha$ -pinène oxyde en présence de particules de sulfate d'ammonium et les temps de rétention sont différents de celui du composé détecté ici. Les très fortes concentrations des précurseurs gazeux utilisés dans ce travail pourraient expliquer l'absence de certains organosulfates caractéristiques de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène et la faible concentration de ce composé. En effet, l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène réalisé dans ce

travail a conduit à la formation de  $480 \mu\text{g.m}^{-3}$  d'AOS dès les premières minutes de réactivité. Cette concentration d'AOS formé est largement supérieure à la concentration initiale de particules de sulfate d'ammonium acidifiées introduites dans CESAM ( $22 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Ainsi, de nombreux produits de faible volatilité ont été formés rapidement et ont pu condenser à la surface des particules de sulfate d'ammonium. Il est possible que le sulfate ne soit ainsi plus disponible pour réagir, par la suite, avec les différents produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène.



### III. 3. Conclusion

Cette expérience préliminaire aux travaux de thèse a permis de mettre en évidence la présence de nombreux produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en phases gazeuse et particulaire et de suivre leur évolution au cours du temps, démontrant la formation d'un mélange dynamique et complexe. Nos résultats (rendement de formation, identification des produits d'oxydation et évolution temporelles) sont en accord avec les expériences précédentes d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène rapportées en chambre de simulation atmosphérique. Dans nos conditions expérimentales, la formation d'organosulfates a été limitée, probablement due aux fortes concentrations des précurseurs gazeux par rapport à celles des particules d'ensemencement. Cependant, il est intéressant de noter le nombre important de produits d'oxydation observés qui sont susceptibles de réagir par la suite à la surface des particules de sulfate d'ammonium et ainsi de conduire à la formation d'organosulfates. En raison de ce mélange complexe, il est difficile de proposer ici des mécanismes réactionnels pour la formation des espèces qui constituent l'AOS. Bien que le système chimique soit déjà simplifié par rapport à l'atmosphère

réelle, le nombre important de produits d'oxydation et de leurs réactions chimiques rend quasi inextricable l'étude de la formation de l'AOS en chambre de simulation à l'échelle moléculaire. Or, il est indispensable pour proposer des mécanismes réactionnels directement extrapolables à l'atmosphère et de comparer les différentes voies mécanistiques entre-elles, d'avoir accès à l'évolution du système chimique à ce niveau de détail. Pour cela, l'approche expérimentale mise en place dans ce travail de thèse a consisté en l'étude de différentes réactions hétérogènes étudiées individuellement qui sont susceptibles d'avoir lieu au sein d'un milieu réactionnel plus complexe et de participer à la formation d'AOS. En outre, il est important, par la suite, de confronter et de confirmer les résultats obtenus en milieu simplifié à des expériences en conditions plus réalistes et, *in fine*, à des mesures sur le terrain.

## ***Partie IV. Articles***



## PARTIE IV. Articles

Ce chapitre regroupe deux articles, prochainement soumis, présentant les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse. Chaque article rédigé en anglais est précédé d'un résumé en français.

Le premier article présente les structures moléculaires des différents organosulfates identifiés au cours des expériences de réactivité entre 5 précurseurs gazeux, étudiés individuellement, ( $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -pinène oxyde, isopinocamphéol, pinanediol and myrténal) et des particules de sulfate d'ammonium acidifiées. Les mécanismes de formation de ces composés sont également proposés. Le second article présente les profils temporels de ces organosulfates au cours d'expériences en réacteur quasi-statique et en chambre de simulation atmosphérique, permettant de discuter sur les intermédiaires réactionnels privilégiés des organosulfates. L'impact de l'humidité relative et de l'acidité sont également discutés dans ces articles.



# **Article n°1**

**Experimental study of the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxidation. Part I. Product identification, mechanisms and effects of relative humidity**





## Résumé de l'article n° 1

Dans ce travail, une série d'expériences en réacteur quasi-statique et en chambre de simulation atmosphérique a été effectuée afin d'étudier la formation d'organosulfates dérivés de l' $\alpha$ -pinène. La formation d'organosulfates a été étudiée via l'exposition de particules de sulfate d'ammonium acidifiées à un précurseur gazeux, parmi 5 COV étudiés individuellement ( $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -pinène oxyde, isopinocamphéol, pinanediol et myrténal). De nouveaux organosulfates ont été observés pour la première fois dans ce travail. L' $\alpha$ -pinène oxyde a été identifié comme un intermédiaire privilégié dans la formation d'organosulfates, conduisant également à la formation de dimères et trimères organosoufrés de masse molaire  $> 380 \text{ g.mol}^{-1}$ . Les structures moléculaires de ces composés ont été déterminées par des analyses en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem à haute résolution (LC/ESI-HR-QTOFMS). L'impact de l'humidité relative sur les rendements de formation d'organosulfates et sur la distribution des composés formés est également présenté. Une diminution significative de la formation d'organosulfates a ainsi été observée en présence de vapeur d'eau. Les mécanismes de formation d'organosulfates à partir de l' $\alpha$ -pinène, de l' $\alpha$ -pinène oxyde, du pinanediol et de l'isopinocamphéol en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées sont proposés.



## Experimental study of the formation of organosulfates from $\alpha$ -pinene oxidation. Part I: product identification, mechanisms and effects of relative humidity

G. Duporté<sup>a, b</sup>, P.-M. Flaud<sup>a, b</sup>, E. Geneste<sup>a, b</sup>, S. Augagneur<sup>a, b</sup>, E. Pangui<sup>c</sup>, H. Lamkaddam<sup>c</sup>, A. Gratien<sup>c</sup>, J.-F. Doussin<sup>c</sup>, H. Budzinski<sup>a, b</sup>, E. Villenave<sup>a, b</sup> and E. Perraudin<sup>a, b\*</sup>

<sup>a</sup>Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup>Univ. Paris-Est-Créteil (UPEC) and Univ. Paris Diderot (UPD), LISA, UMR 7583, F-94010 Créteil, France

### Abstract

In the present study, a series of quasi-static reactor and atmospheric simulation chamber experiments were performed to investigate the formation of  $\alpha$ -pinene derived organosulfates. Organosulfates were examined from the reactions between acidified ammonium sulfate particles exposed to a single gaseous VOC, such as  $\alpha$ -pinene and its potential gas-phase oxidation products ( $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal). Molecular structures were elucidated by liquid chromatography interfaced to high-resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometry equipped with electrospray ionization (LC/ESI-HR-QTOFMS). New organosulfate products were detected and identified for the first time in the present study. Reaction with  $\alpha$ -pinene oxide was found to be a favored pathway for organosulfate formation and to yield organosulfate dimers (MW 384, MW 402 and MW 482) and trimers (MW 634). The role of relative humidity on organosulfate formation yields and product distribution was specifically examined. Organosulfate concentrations were found to decrease with increasing relative humidity. Mechanistic pathways for the reaction between  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol or pinanediol with acidified ammonium sulfate particles are proposed.

### Introduction

Secondary organic aerosol (SOA) is formed through atmospheric oxidation and processing of volatile organic compounds (VOCs) (Hallquist et al., 2009). It is now well recognized that SOA contribute to a significant fraction of the organic particulate matter which is known to play an important role in regional air quality and have adverse health impacts (Pope and Dockery, 2006). In addition, they can

also directly and indirectly effect regional and global climate (**Kanakidou et al., 2005; IPCC, 2013**). Despite continuing improvements, the mass of formed SOA and its evolution are not always well predicted by chemical transport models as a result of insufficient knowledge of SOA precursors and poor understanding of chemical mechanisms (**Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009; Barsanti et al., 2013**). To evaluate the impact of atmospheric aerosols, it is crucial to gain further insight into their chemical composition as well as into chemical processes describing SOA formation in the atmosphere.

Organosulfates ( $R\text{-OSO}_3\text{H}$ ) are part of the highly complex organic fraction of atmospheric aerosol. They have been measured and recently identified in ambient aerosols, rain and fog water in Europe, America and Asia (**Romero et Oehme, 2005; Iinuma et al., 2007b; Surratt et al., 2007; Gómez-Gonzalez et al., 2008; Altieri et al., 2009; Hatch et al., 2011a; Hatch et al., 2011b; Kristensen and Glasius, 2011; Stone et al., 2012; Leclair et al., 2012; Kundu et al., 2013; Lin et al., 2013a; Pratt et al., 2013; Hansen et al., 2014; Ma et al., 2014; Nguyen et al., 2014b**) and was found to be of secondary origin (**Surratt et al., 2007; Surratt et al., 2008**). These studies showed that organosulfates may represent an important fraction of ambient SOA, estimated to contribute up to 30 % to  $\text{PM}_{10}$  organic mass (**Surratt et al., 2008; Tolocka and Turpin, 2012**). Their highly oxygenated and sulfated chemical structure suggests that they may modify aerosol hygroscopicity and have important climate impact. Furthermore, organosulfates may serve as excellent marker compounds for biogenic secondary organic aerosol (BSOA) that is enhanced due to the co-presence of anthropogenic pollution (**Szmigielski et al., 2013**). Although some organosulfate formation mechanisms have been proposed, such as esterification of hydroxyl or keto groups (**Liggio and Li, 2006; Surratt et al., 2007**), acid-catalyzed ring-opening of epoxides (**Iinuma et al., 2009; Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009; Surratt et al., 2010**), radical-initiated processes in wet aerosols (**Galloway et al., 2009; Noziere et al., 2010; Perri et al., 2010**) or nucleophile substitution of organonitrates (**Darer et al., 2011; Hu et al., 2011**), the formation processes of monoterpene-derived organosulfates in the atmosphere remain elusive. As already demonstrated in previous studies,  $\alpha$ -pinene and more generally monoterpenes, are important precursors of organosulfates in the atmosphere (**Iinuma et al., 2007a; Iinuma et al., 2007b; Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009; Kristensen and Glasius 2011; Iinuma et al., 2013; Hansen et al., 2014; Ma et al., 2014; Kourtchev et al., 2014**). Moreover, organosulfates have been shown to be generated in laboratory experiments from the oxidation of BVOCs (**Surratt et al., 2007; Iinuma et al., 2007a; Iinuma et al., 2007b; Surratt et al., 2008**) and the reactive uptake of pinonaldehyde (**Liggio and Li, 2006**),  $\alpha$ -pinene oxide (**Iinuma et al., 2009; Iinuma et al., 2013**), glyoxal (**Liggio et al., 2005**), isoprene epoxydiols (**Lin et al., 2012; Nguyen et al., 2014a**),

metharcyclic acid epoxide (MAE) (Lin et al., 2013b) and MBO-derived epoxide (Zhang et al., 2014) in the presence of acidic sulfate particles.

SOA generated in simulation chambers from selected BVOC have been shown to be complex and dynamic mixtures (Kroll and Seinfeld, 2008; Jimenez et al., 2009; Claeys et al., 2013; Maurin et al., in preparation). Characterizing their chemical compositions at the molecular level is therefore a challenging and time-consuming task. Unravelling the multiphasic chemistry underlying from the time evolution of this reaction mixture is even more difficult due to the number of compounds produced and possibly reacting along experiments. In this context, organosulfate formation was investigated in the present study using an original approach, consisting of focusing on the reactivity of one single compound selected from  $\alpha$ -pinene oxidation products in the presence of acidified sulfate aerosol (ammonium sulfate/sulfuric acid). A new experimental set-up was developed to study kinetics and mechanisms of selected heterogeneous reactions that may contribute to organosulfate formation. Four gas-phase oxidation products from  $\alpha$ -pinene (isopinocampheol,  $\alpha$ -pinene oxide, myrtenal and pinanediol) having different functional groups (alcohol, epoxide, aldehyde and diol, respectively) were selected, as well as  $\alpha$ -pinene. The heterogeneous reactions between these compounds and acidified sulfate aerosol were investigated using a quasi-static reactor. The reactivity of  $\alpha$ -pinene oxide was also examined in CESAM (French acronym for Experimental Multiphasic Atmospheric Simulation Chamber) atmospheric simulation chamber (LISA) to confirm the results from the quasi-static reactor and to those obtained in more realistic experimental conditions. The gas-phase constituents were characterized by proton transfer reactor time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). Particle-phase reaction products were determined by liquid chromatography combined with electrospray ionization (ESI) mass spectrometry (LC/MS) and analyzed by ESI high-resolution time-of-flight mass spectrometry (LC/ESI-HR-QTOFMS) for structural elucidation. Organosulfates were quantified using camphor sulfonic acid as an internal standard. In this article, organosulfate characterization and proposition of chemical mechanisms are detailed for the five selected VOCs. In a second part, the fate of organosulfates as well as the effect of particle acidity on their formation will be reported.

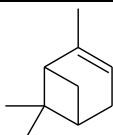
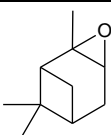
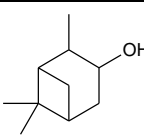
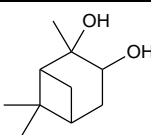
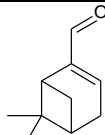
## Experimental section

### Quasi-static reactor experiments

The reaction set-up developed in this work is presented here (Figure S1) for the first time and was inspired by previous studies examining elementary reactions (Jang et al., 2005; Nozière and Esteve,

**2005; Perraudin et al., 2007).** Experiments are based on the exposure of particles, deposited on a filter in a quasi-static reactor, to a continuous flow of a single VOC under pseudo-first order conditions.

The formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene (Sigma Aldrich, 98 %),  $\alpha$ -pinene oxide (Sigma Aldrich, 97 %), isopinocampheol (Sigma Aldrich, 98 %), myrtenal (Sigma Aldrich, 97 %) and pinanediol (Sigma Aldrich, 99 %) was studied. Table 1 presents the chemical structures of these compounds. Their purities were verified using GC/MS confirming that no contamination was detected from chromatograms.

	$\alpha$ -pinene	$\alpha$ -pinene oxide	Isopinocampheol	Pinanediol	Myrtenal
<b>Molecular structures</b>					
<b>Vapor pressure (Torr)</b>	0.823 at 273 K <sup>a</sup>	0.13 at 273 K <sup>b</sup>	0.03 at 295 K <sup>b</sup>	0.007 at 295 K <sup>b</sup>	0.44 at 273 K <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Hawkins and Armstrong, 1954

<sup>b</sup>Vapor pressures were calculated using SPARC model (Hilal et al., 2003)

**Table 1. Molecular structures and vapor pressures of biogenic volatile organic compounds studied in the present work**

VOC flow was generated by flushing nitrogen (N<sub>2</sub>) into a bubbler of liquid compound. The VOC concentration was adjusted by dilution in O<sub>2</sub> flow and N<sub>2</sub> flow of the primary flow at VOC vapor pressure, with a final O<sub>2</sub> concentration near 20 % of the mixture. O<sub>2</sub> (99.9990 % purity, Linde Gas SA) and N<sub>2</sub> (99.9990 % purity, Linde Gas SA) flows were controlled using mass flow controllers. The reaction cell is a 119 mm long glass tube with two screwable ends and gas inlet and outlet are placed opposite to each other to allow a proper gas circulation within the cell. Sulfate aerosols were generated by atomizing solutions containing seed aerosol components summarized in Table 2 and are deposited on 47-mm PTFE filters (Millipore, Fluorope<sup>TM</sup>, 0,2  $\mu$ m FG). VOC concentrations were monitored on-line by proton transfer reactor time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS) (Kore Technology) and measured to (0.1-10) ppm.

The validation of this new experimental approach was carefully performed to ensure the study of organosulfate formation under controlled and repeatable conditions. VOC losses on the reactor walls were characterized by comparing VOC concentrations measured at the outlet of the bubbler with

that at the exit of the set-up and was considered as negligible (< 2 %). Similarly, VOC losses on a simple filter were also determined to be negligible (< 2 %). Gas-phase residence times in the reactor cell was calculated to be fast enough to ensure a constant concentration of VOC along experiments, allowing experiments to be performed under pseudo-first order reaction conditions. Calibrations of the PTR-TOF-MS were performed before and after each series of experiments to check the linearity of the instrument and the absence of any response factor drift.

### Operating mode

In this study, reactions were performed under darkness, at atmospheric pressure and room temperature (around  $(295 \pm 2)$  K). Experimental conditions are detailed in Table 2. Approximately about 4 mg of inorganic seed aerosol were generated during 15 min, deposited on a PTFE filter, and weighed using a daily calibrated microbalance (TR-64, Denver Instrument Company). Before each experiment, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/VOC gas mixtures were introduced in the reference cell to monitor the VOC concentration. During this operation, the filter was put in the reactor. The gaseous flow was then allowed to pass through the reaction cell and the gas phase was monitored by PTR-TOF-MS during all experiments. At the end of the reaction, O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/VOC gas mixtures were stopped and N<sub>2</sub> flow was maintained during 5 min to purge the reactor cell. Particles were recovered and weighed. Particle losses in the reactor were usually lower than the precision of the balance (0.0001 g). Then, they were directly introduced into a polypropylene tube (Falcon™, BD Biosciences) in 3 mL of acetonitrile (ACN). An internal standard aliquot (Camphor sulfonic acid, Sigma Aldrich, 98 %), controlled by gravimetry, was added to the mixture. Aerosol samples were finally kept at -18 °C until extraction.

### Chamber experiments

In this work, organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide reactions was also studied under more atmospherically relevant conditions in CESAM chamber at LISA. CESAM chamber is designed to allow research in multiphase atmospheric (photo-)chemistry and has been described in detail elsewhere (**Wang et al., 2011**). Briefly, this facility consists of a cylindrical 4.2 m<sup>3</sup> stainless steel chamber. Both temperature and RH were measured with HMP234 Vaisala® humidity and temperature transmitter equipped with a capacitive thinfilm polymer sensor Humicap®. The chamber consists of doubled-walls filled with monoethylene glycol/water (60/40, v/v) mixture containing inhibitors in order to regulate the inner temperature during the experiments.



In this study, experiments were performed under dark condition and at atmospheric pressure. Initial experimental conditions are described in Table 2. Between each experiment, the chamber was cleaned by maintaining a secondary vacuum ( $\sim 8 \times 10^{-4}$  hPa) overnight. The chamber was then filled with synthetic air produced from a mixture of  $\sim 200$  hPa of  $O_2$  (Air Liquide, Alphagaz15 class 1) and  $\sim 800$  hPa of  $N_2$  generated from the evaporation of pressurized liquid nitrogen. Inorganic seed aerosol were introduced into the chamber by atomizing a solution containing the seed aerosol constituents summarized in Table 2. Particle size distributions (20-980 nm in diameter) were measured with a TSI 3080 scanning mobility particle sizer (SMPS) and a TSI 3010 condensation particle counter (CPC). A technical issue with SMPS-CPC system did not allow us to follow the evolution of aerosol mass for the last two experiments (C5 and C6). After the inorganic aerosol were introduced into the chamber, injection of  $\alpha$ -pinene oxide (Sigma-Aldrich, 97 % purity) was performed by introducing a precisely known pressure of the compound ( $\pm 0.1$  mbar) prepared in a bulb of known volume ( $V = 2,90516$  L) from a frozen pure standard solution using a vacuum gas manifold. The bulb content was then immediately flushed with  $N_2$  into the chamber. The concentration of  $\alpha$ -pinene oxide was monitored using a Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) from Bruker<sup>TM</sup> Tensor 37<sup>®</sup> GmbH. The total optical path length for the in-situ FTIR measurement was set to 192 m. In addition to FTIR, gas-phase constituents were also monitored by PTR-TOF-MS. Each reaction was studied for 3 hours.

Organosulfate formation was monitored by filter samples collected over the time of the experiment ( $F_{tot}$ ). Aerosol sampling was achieved using 47-mm PTFE filters (Millipore, Fluorope<sup>TM</sup>, 0,2  $\mu m$  FG). Furthermore, before the injection of VOC, inorganic seed aerosol were collected for 25 min (blank filter). The filter holders were installed downstream of an activated charcoal denuder, used to trap reactive gases and reduce positive sampling artefacts. The filter collection was performed at a flow rate of 3 L.min<sup>-1</sup>. The samples were kept in 3 mL ACN at -18 °C until LC-ESI-MS and LC-ESI-QTOF-MS analysis.

## Sample preparation and analysis

### Sample preparation

Filter samples were extracted in 3 mL of ACN (HPLC Grade, JT Baker) during 15 min of ultrasonic agitation. Then, extracts were filtered by centrifugation using PTFE filters (Ultrafree-MC, PTFE Membrane, 0.22  $\mu m$ ) and concentrated to about 50  $\mu L$  under gentle  $N_2$  (g) stream (99.995 % purity, Linde Gas SA) at 40 °C. Syringue standard (Octanoic acid <sup>13</sup>C, Isotec, 99 %) was added to the samples

for quantification of the internal standard. This double quantification allows for the calculation of internal standard recovery yields and hence to check that internal standards, and therefore organosulfates, are not lost along the analytical procedure. Finally, two aliquots were prepared for each sample: one consisted in the dilution of 10  $\mu\text{L}$  of the extract in 90  $\mu\text{L}$  of milli-Q water, as it corresponds to the eluent initial composition in the chromatographic separation method, the other with the rest of the extract (100 % ACN) to provide products from hydrolysis.

Two complementary off-line techniques were used to study the chemical composition of aerosol after exposure to VOCs. LC/ESI-HR-QTOFMS allowed to determine chemical structures of organosulfates formed in the present study, whereas LC/ESI-MS was used to validate extraction procedure and quantify products formed in these experiments. The analytical method (LC/ESI-HR-QTOFMS) allowed to quantify organosulfates with a limit of quantification of 10 pg and a standard deviation equal to  $\pm 15\%$ . Internal standard recovery yields were higher than 80 % for all samples analyzed in the present work.

#### **Liquid chromatography coupled to electrospray ionization mass spectrometry (LC/(-)ESI-MS)**

Filter extracts were analyzed by LC/ESI-MS (Agilent Technology, Serie 1100 LC/MSD). Two separation methods were used in this work and details are provided in Table S1. The first one was developed in order to quantify organosulfate monomers and the second to improve dimer separation. The eluent composition was (A) 0.2 % formic acid in Milli-Q grade water and (B) 0.2 % formic acid in acetonitrile. The injected sampled volume was 5  $\mu\text{L}$ . The following parameters were selected for the operation of the (-)ESI-MS after optimization to 3.0 kV for capillary voltage, 100 V for fragmentor, 350 °C for drying gas temperature, 11  $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$  for drying gas flow and 30 psig for nebulizer pressure, to minimize fragmentation of molecular ion and improve the sensitivity of MS signal detection.

All products were detected as their deprotonated ions (i. e.  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ). Camphor sulfonic acid was used as a surrogate standard for quantification of organosulfates due to the lack of commercially available authentic standards for organosulfates. The use of a surrogate standard thus adds uncertainty to the absolute quantification, but can provide reliable information on variation in levels and time-trends (**Kristensen and Glasius, 2011**). Two calibration solutions (internal and syringe standard mixtures) were prepared. Analyses were carried out only if conditions required (absence of contamination in blank samples, sensitivity and response factors within 15 % of the optimized conditions) for the analysis were fulfilled. The calibration solutions were also used to check and

monitor the conditions of the chromatographic and detection systems. These solutions were injected before each analysis sequence and about every 10 samples in order to calculate the internal standard response factors with respect to the syringe standards.

#### **Liquid chromatography coupled to electrospray ionization quadrupole time of flight mass spectrometry (LC/(-)ESI-HR-QTOFMS)**

The same chromatographic separation methods were used as described above. The HPLC system (Agilent Series 1290, Agilent Technologies) was coupled to an ultra-high resolution quadrupole time-of-flight mass spectrometer Model 6540 Agilent (Agilent Technologies) equipped with Dual ESI, operating in negative mode using the following operation parameters: capillary voltage: 3000 V; nebulizer pressure: 30 psig; drying gas flow: 11 L.min<sup>-1</sup>; sheath gas temperature: 350 °C; fragmentor voltage: 100 V; skimmer voltage: 65 V; octopole RF: 750 V. LC/ESI-HR-QTOFMS accurate mass spectra were recorded across the range 100-1000 m/z at 2GHz. The data recorded was processed with Mass Hunter software. Accurate mass measurements of each peak from the extracted ion chromatograms (EICs) were obtained by means of a calibrant solution delivered by an external quaternary pump. This solution contains the internal reference masses HP-921 = hexakis (1H, 1H, 3H-tetrafluoropropoxy)-phosphazine [M+HCO<sub>2</sub>]<sup>-</sup> at m/z = 966.000725. Stability of mass accuracy was checked daily. The instrument was operated in MS/MS mode for identification of selected compounds. Structure analysis of single molecular ions in the mass spectra from reactivity experiments was performed by mass-selecting the ion of interest, which was in turn submitted to 10-60 eV collision with N<sub>2</sub> in the collision cell. Organosulfate functional groups were identified from their potential losses of SO<sub>3</sub><sup>-</sup> (m/z = 79.9574), SO<sub>4</sub><sup>-</sup> radical (m/z = 95.9523) or HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> (m/z = 96.9601). For all experiments conducted in the present work and presented in Table 2, blank samples were performed to check for any contamination or memory effects. No organosulfates were detected in all blank samples.

	# experiment	VOC (concentration in ppb)	Composition of atomized solution (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Particle mass (mg)	T (°K)	RH (%)	OS 231	OS 233 (1)	OS 233 (2)	OS 233 (3)	OS 249 (1)	OS 249 CA <sup>a</sup>	OS 249 (2)	ΣDiOS 401	ΣDiOS 481	Sum of organosulfates <sup>b</sup>
Quasi-static reactor experiments (OS mass in ng)	R1	α-pinene oxide (1000 ± 20)	0.03/0.05	4.1	295 ± 2	< 1	80	-	-	-	9765	-	5197	4360	2418	21740
	R2	α-pinene (1000 ± 20)	0.03/0.05	3.9	295 ± 2	< 1	-	439	622	-	-	-	-	-	-	1061
	R3	Isopinocampheol (1000 ± 20)	0.03/0.05	3.5	295 ± 2	< 1	-	208	239	375	-	-	-	-	-	822
	R4	Pinanediol (1000 ± 20)	0.03/0.05	3.7	295 ± 2	< 1	-	-	-	-	87	-	132	-	-	219
	R5	Myrtenal (1000 ± 20)	0.03/0.05	3.6	295 ± 2	< 1	-	-	-	-	175	-	9	-	-	184
	# experiment	Initial [α-pinene oxide] (ppb)	Composition of atomized solution (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	Initial seed particle mass (μg/m <sup>3</sup> )	T (°C)	RH (%)	OS 231	OS 233 (1)	OS 233 (2)	OS 233 (3)	OS 249 (1)	OS 249 CA <sup>a</sup>	OS 249 (2)	ΣDiOS 401	ΣDiOS 481	Sum of organosulfates <sup>c</sup>
Chamber experiments ([OS] in ng.m <sup>-3</sup> )	C1	117	0.03/0.05	18.5	294 ± 1	< 1	-	-	-	-	95.3	99.3	166.2	6.3	-	367.1
	C2	116	0.003/0.005	23	293 ± 1	< 1	33.7	-	-	-	102.9	79.5	281.9	-	-	498.0
	C3	113	0.003/0.005	20	295 ± 1	20	-	-	-	-	1.7	2.0	16.8	-	-	20.5
	C4	123	0.003/0.005	22	293 ± 1	50	-	-	-	-	0.5	3.2	11.4	-	-	15.5
	C5	149	0.03/0.005	> 200	294 ± 1	< 1	279.5	-	-	-	5902.7	-	2403.1	2544.0	2412.4	13541.7
	C6	120	0.03/0.05	> 200	294 ± 1	50	-	-	-	-	24.7	77.8	212.9	-	-	315.4

**Table 2. Summary of the experimental conditions of reactor and chamber experiments and quantification of organosulfates formed in the present work**

<sup>a</sup> OS from Campholenic aldehyde

<sup>b</sup> Amount of organosulfates (in ng) after 30 minutes of exposure

<sup>c</sup> Concentration (in ng.m<sup>-3</sup>) obtained in F<sub>tot</sub> after 180 minutes of reaction and sampling

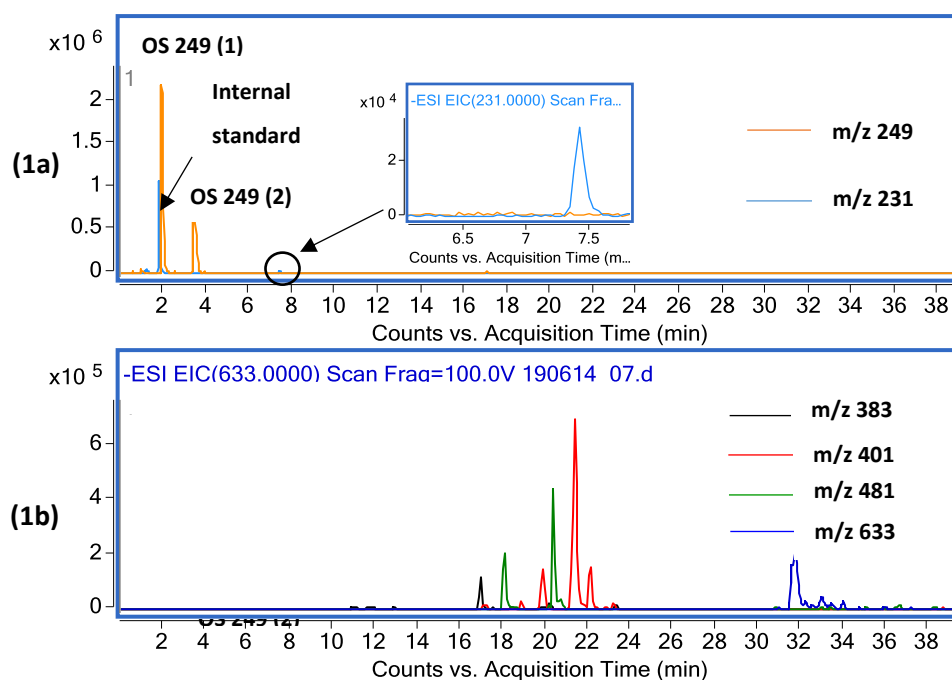
## Results and discussion

The total mass of organosulfates measured in quasi-static reactor experiments (R1-R5) is presented in Table 2. It clearly demonstrates that amongst these 5 precursors considered under rigorously similar experimental conditions,  $\alpha$ -pinene oxide is a favored intermediate for  $\alpha$ -pinene derived organosulfate formation. Indeed, organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide was at least 20 times more important than from other precursors, considered in the present work. These results are in good agreement with previous studies reporting that organosulfate formation is kinetically favorable for epoxides compared to other oxygenated products such as alcohols (**Minerath et al., 2008; Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009**).

The gas-particle reaction of  $\alpha$ -pinene oxide on inorganic aerosol has been selected here for a detailed presentation of the results. The results for other  $\alpha$ -pinene oxidation products are only briefly reported, since experiments and data analysis were conducted in a similar way. Only the particular features of each of these reactions will be emphasized.

### Organosulfates from $\alpha$ -pinene oxide

Figure 1 presents extracted ion chromatograms (EICs) of  $m/z$  249, 383, 401, 481, 633 organosulfates observed from the heterogeneous reaction between  $\alpha$ -pinene oxide and acidic sulfate aerosol. As previously stated, organosulfates were identified using LC/ESI-HR-QTOFMS analysis. Differences between theoretical and measured masses obtained by TOFMS are small and well within commonly acceptable errors (i. e,  $\pm 5$  ppm). MS/MS fragmentation patterns for all the organosulfate parent ions  $m/z$  96 ( $\text{SO}_4^-$ ) or 97 ( $\text{HSO}_4^-$ ) product ions as well as  $m/z$  80 ( $\text{SO}_3^-$ ) product ion, demonstrating the presence of a sulfate group in the molecules (**Attygalle et al., 2001; Surratt et al., 2007; Iinuma et al., 2007a; Iinuma et al., 2007b; Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009**). To our knowledge,  $m/z$  383, 401, 481 and 633 organosulfates were detected in this work for the first time.



**Figure 1. EICs of organosulfates obtained in reactor experiments from  $\alpha$ -pinene oxide – 1(a) injected in 90/10  $H_2O/ACN$  – 1(b) injected in 100 %  $ACN$**

### Organosulfate monomers

Based on the accurate mass measurements combined with fragmentation behaviors, evidence of organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide was confirmed in our experiments. Three m/z 249 organosulfate isomers were observed in chamber experiments, in agreement with previous chamber study on reactive uptake of monoterpene oxide (**linuma et al., 2009**). MS/MS fragmentation patterns of m/z 249 organosulfates are presented in Figure S2. Accurate masses of these three compounds indicate that their  $[M - H]^-$  ion formulas are  $C_{10}H_{17}O_5S^-$ . However, as illustrated in Figure 1, only two of them (i. e, OS 249 (1) and OS 249 (2)) were detected in reactor experiments. These two compounds show distinctive fragmentation behaviors. On the basis of the detailed study by Attygalle et al. (**2001**), formation of bisulfate anion m/z 97 ( $HSO_4^-$ ) is believed to involve a hydrogen atom from a C(2) in addition to a C-O bond cleavage. The formation of the  $SO_4^-$  radical product, observed in OS 249 (2), is typical for a sulfate group on a tertiary carbon atom (**linuma et al., 2009**) for which a stable sulfate radical anion can be eliminated during fragmentation. Thus, OS 249 (1) corresponds at an organosulfate with a sulfate group at a tertiary carbon atom whereas the other isomer, OS 249 (2), bears a sulfate group on a secondary carbon atom (**Surratt et al., 2008; linuma et al., 2009**). The formation of m/z 151.1130 ( $C_{10}H_{15}O^-$ ), observed in OS 249 (2), is typical of the fragmentation pathway of organosulfates arising from  $\alpha$ -pinene. It should be noted that the fragmentation of OS 249 (1)

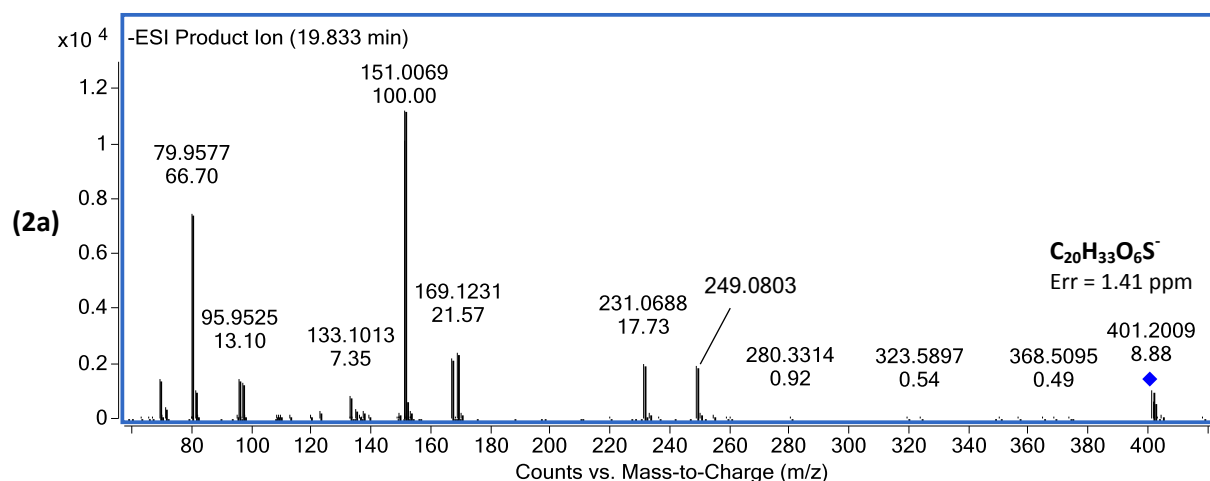
leads to the formation of  $m/z$  151.0072 ( $C_4H_7O_4S^-$ ) product ion, obtained from a ring-opening during the fragmentation, probably due to the position of sulfate group at a tertiary carbon atom. The third  $m/z$  249 organosulfate observed in this study may be generated from campholenic aldehyde. Since the fragmentation of OS 249 (3) (Retention time (RT) 2.4 min) shows the formation of  $m/z$  96.96 ( $HSO_4^-$ ) ion, indicating that the sulfate group is not associated to a tertiary carbon atom. The formation of campholenic aldehyde as the result of the isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide in the presence of Lewis acid in chamber experiments was observed by Iinuma and co-workers (2009). The confirmation of its formation was not possible in this work as the fragments for this observed compound using PTR-TOF-MS and those of  $\alpha$ -pinene oxide are similar even if the intensities of the fragments are different (Figure S3). Ion signal deconvolution would have required tentative hypotheses to be made at this stage. Nevertheless, changes in  $(m/z\ 153)/(m/z\ 135)$  ratios by PTR-TOF-MS were observed (Figure S3) suggesting that isomerization reactions took place between  $\alpha$ -pinene oxide and acidic aerosol. Contrary to experiments performed in quasi-static reactor, the gas phase was not renewed in the CESAM experiments. The campholenic aldehyde may therefore accumulate in the chamber and possibly further react. Cis-sobrerol and trans-sobrerol sulfates were formed during aqueous experiments of  $\alpha$ -pinene oxide (Bleier and Elrod, 2013) but these compounds were not observed in this work.

In addition to the formation of the two main organosulfates observed at  $m/z$  249, a dehydration product (MW 232, TR 7.4 min) was also detected in the present work. MS/MS fragmentation patterns of this compound (Figure S4) shows the formation of  $m/z$  151, 97 and 80 product ions, suggesting that the dehydration product was formed from OS 249 (2). However, this compound was only detected in very low concentrations (Figure 1) and probably represents a very small fraction of  $\alpha$ -pinene derived organosulfates. Note that this compound was observed in both reactor and chamber experiments.

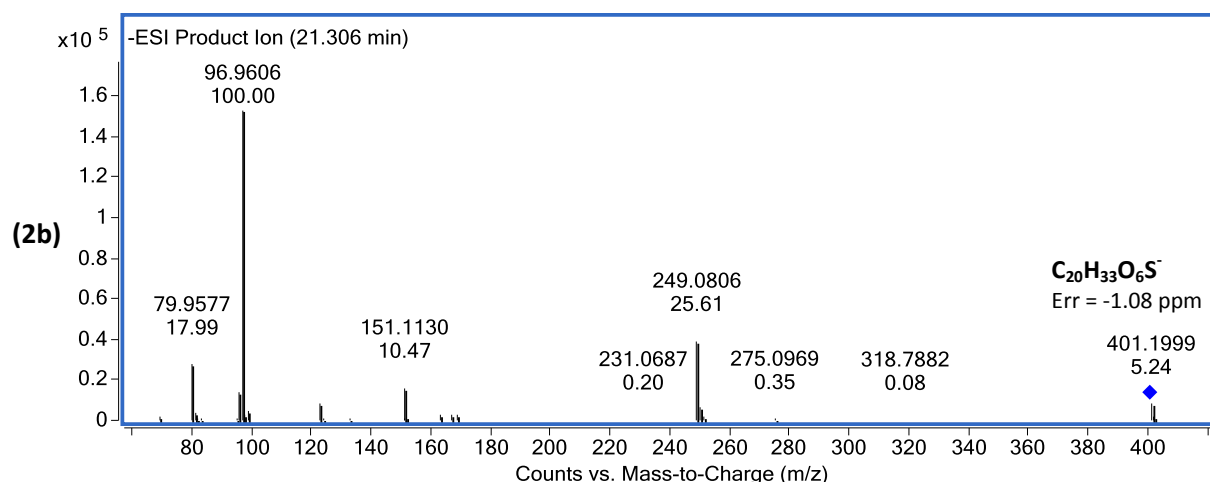
### Organosulfate dimers (DiOS)

Evidence of high-molecular weight organosulfate formations (MW > 380), such as dimers and trimers, were demonstrated in this work. At least 6 organosulfate isomers  $m/z$  401 (Figure 1b) were observed in this work. Most of these were present in both reactor and chamber experiments. This was determined from accurate mass measurements of their corresponding  $[M - H]^-$  ions, indicating formulas of  $C_{20}H_{33}O_6S^-$ . The formation of  $m/z$  79.95, 95.95 or 96.96 product ions for all of these isomers corroborates the formation of organosulfate dimers. Large organosulfates (MW > 400) have already been detected in cloud droplets (Pratt et al., 2013) and in chamber experiments of limonene

(Iinuma et al., 2007b) and  $\beta$ -pinene (Iinuma et al., 2007a) ozonolysis under acidic conditions. However, to our knowledge, such dimers have been characterized from  $\alpha$ -pinene oxidation products for the first time. On the basis of ion masses, it was suggested that  $\alpha$ -pinene oxide could be a source of organosulfate dimers under our experimental conditions. Figure 2 presents the MS/MS fragmentation patterns of the two major  $m/z$  401 ions. On the basis of their distinct fragment behaviors, possible isomeric structures are proposed for these two compounds in Figure 3. The  $m/z$  401 ion (RT 19.83 min), presented in Figure 3a, appears to be formed from OS 249 (1) because of the presence of  $m/z$  151.0069 and 95.9525 ion fragments whereas the  $m/z$  401 ion (RT 21.3 min), presented in Figure 3b, appears to be formed from OS 249 (2) because  $m/z$  151.1130 and 96.9606 ion fragments were formed. Reliable absolute quantification was not possible for higher MW organosulfates due to the lack of suitable standards. Nevertheless, the strong intensities of their associated chromatographic peaks imply that they could significantly contribute to monoterpene oxidation SOA in the presence of sulfated particles.







**Figure 2. Example of MS-MS fragmentation patterns for m/z 401 ions observed from  $\alpha$ -pinene oxide experiments – (2a) RT 19.8 min and (2b) RT 21.3 min**

Five amongst the six m/z 401 isomers have m/z 249 product ions in their MS/MS mass spectra, confirming the presence of an organosulfate unit in their molecular structures. The neutral loss of 152 is consistent with the presence of an  $\alpha$ -pinene oxide unit in the molecule. These 5 m/z 401 isomers were assumed to be formed from OS 249 (1) or OS 249 (2), as confirmed by the presence of m/z 249 fragmentation. However, no molecular structure could be proposed for the particular m/z 401 organosulfate (RT 18.8 min) (Figure S5). Detailed (-)ESI-MS fragmentation pathways for organosulfate dimers are proposed in Figure 3.

Formation of MW 384 organosulfate dimers (Figure 1b) was also observed. Such compounds may be formed from MW 402 organosulfate by dehydration. Accurate mass measurements for these isomers indicate that  $[M - H]^-$  ion formulas are  $C_{20}H_{31}O_5S^-$ .

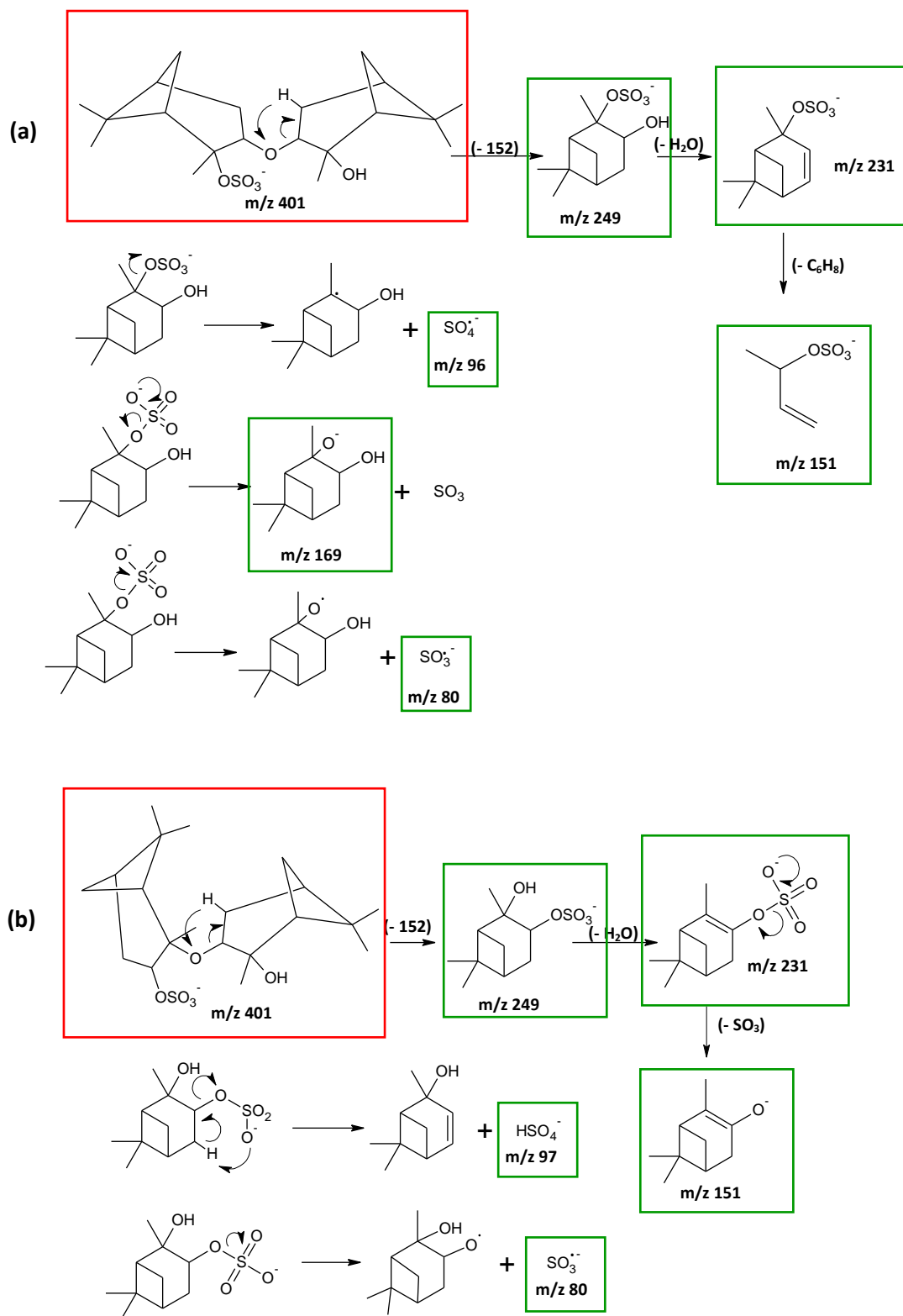
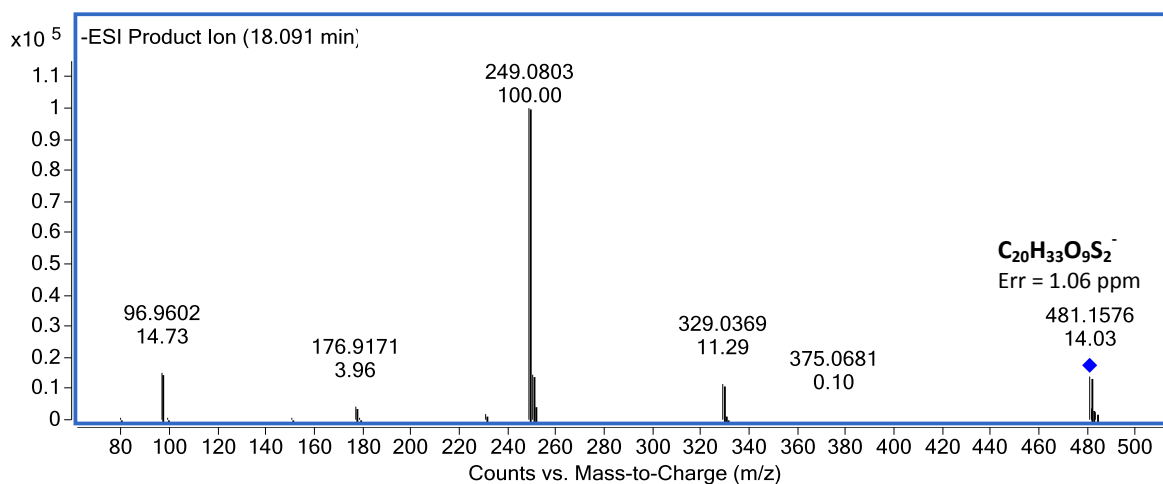


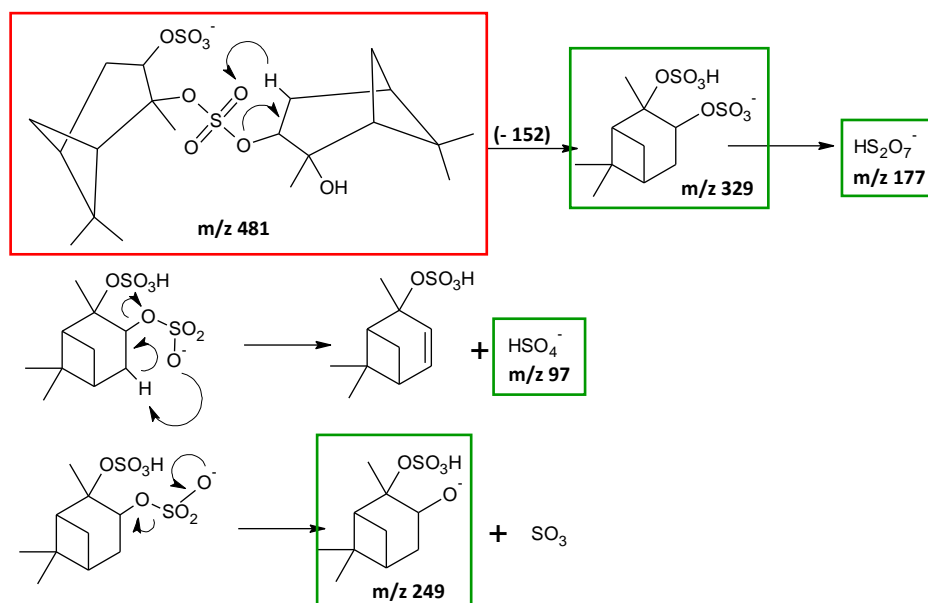
Figure 3. Proposed (-)ESI-MS fragmentation pathways for deprotonated DiOS m/z 401 (a) RT 19.8 min and (b) RT 21.3 min. Framed ions are present on fragmentation spectra

Organosulfate dimers with 2 sulfate units (MW 482) were also identified in this work. Accurate mass of these organosulfates with 2 sulfate units indicate that  $[M - H]^-$  ion formulas are  $C_{20}H_{33}O_9S_2^-$ . The MS/MS mass spectral data of the 2  $m/z$  481 isomers (RT 18.1 min and RT 20.3 min) are very similar, indicating fairly close molecular structures.



**Figure 4. MS/MS fragmentation pattern for  $m/z$  481 ions observed from  $\alpha$ -pinene oxide experiments**

(-)ESI-MS fragmentation pathways for  $m/z$  481 DiOS are proposed in Figure 5. Occurrences of  $m/z$  249 and 97 product ions confirm the formation of organosulfate dimers formed from OS 249 (1) or OS 249 (2). The formation of  $m/z$  329.0370 ( $C_{10}H_{17}O_8S_2^-$ ) product ion indicated the presence of an internal sulfate bridge. Another characteristic of this fragmentation pathway is the presence of the  $m/z$  177 product ion ( $HS_2O_7^-$ ), indicating that the two sulfate groups are localized nearby.



**Figure 5. Proposed (-)ESI-MS fragmentation pathways for deprotonated DiOS  $m/z$  481. Framed ions are present on MS-MS fragmentation spectra**

Organosulfate dimers were also observed in chamber experiments, highlighting the occurrence of oligomerisation processes in more realistic conditions. Dimer concentrations increased with increasing quantity of aerosol mass (and thus surface area) in the chamber, confirming the role of reactive uptake of  $\alpha$ -pinene oxide in forming these compounds (experiment C5). No formation of  $m/z$  481 dimers was observed in the experiments C1 and C2 and  $m/z$  401 dimer concentration was low. Note that these compounds were not observed in wet conditions (experiments C3, C4 and C6), suggesting that they might not be formed under atmospheric conditions. High molecular weight organosulfates have already been identified in ambient conditions in East Asia (Lin et al., 2012) and in cloud droplets (Pratt et al., 2013). The particular role of water on organosulfate formation in our experimental conditions is discussed in a next section.

### Organosulfate trimers

Organosulfate trimers were also observed under our experimental conditions. This is the first time such large organosulfates are reported in the literature. Accurate mass measurements of these compounds indicate that  $[\text{M} - \text{H}]^-$  ion formulas are  $\text{C}_{30}\text{H}_{49}\text{O}_{10}\text{S}_2^-$ . MS/MS fragmentation patterns of  $m/z$  633, presented in Figure 6, shows the formation of previously highlighted characteristic ions ( $m/z$  401;  $m/z$  329;  $m/z$  249;  $m/z$  177;  $m/z$  97), demonstrating the potential formation of molecules based on 3  $\alpha$ -pinene units and 2 sulfate groups. No quantification attempt was performed for higher MW organosulfates due to the lack of authentic standards. However, their corresponding intensities

(Figure 1b) imply that they could significantly contribute to  $\alpha$ -pinene derived SOA under acidic conditions. Such compounds were also observed confirmed in chamber experiment C5, performed using high seed aerosol concentrations ( $> 200 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). However, in more atmospheric relevant conditions, with lower seed aerosol mass concentrations, they were not observed, neither in dry (experiments C1 and C2) nor in wet conditions (experiments C3 and C4).

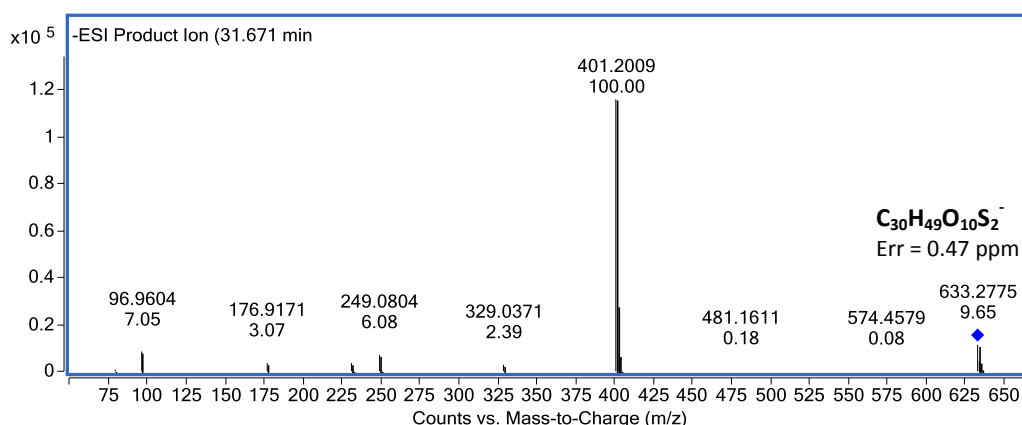


Figure 6. MS-MS fragmentation pattern for  $m/z$  481 ions observed from  $\alpha$ -pinene oxide experiments

### Impact of relative humidity

In this work, chamber experiments were performed under three different RH conditions: 0, 20 and 50 % RH. As shown in Table 2, organosulfate concentrations decrease when RH increases. Hu et al. (2011) reported a thermodynamics and kinetic study of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates, suggesting that while organonitrates and organosulfates are thermodynamically unstable with respect to the corresponding alcohols as standard state, only the tertiary organonitrates (and perhaps some tertiary organosulfates) are able to efficiently hydrolyze on SOA timescales and acidities. Recent chamber experiments have shown that isoprene derived organosulfate formation was enhanced under wet conditions (Zhang et al., 2011; Zhang et al., 2012). Contrary to our study, carried out in dark conditions, these experiments were conducted in a dual outdoor smog chamber under clear natural sunlight and in the presence of  $\text{NO}_x$ , allowing photochemical processes and suggesting different chemical pathways. In the present work, OS 249 (1)/OS 249 (2) ratio was modified in wet conditions, suggesting that competitive reactions may occur in the presence of water. The nucleophilic attack of water on the intermediate carbocation (see Figure 7) leading to diol products could explain the decrease of organosulfate concentrations, and particularly concentrations of OS 249 (1), observed in our work. No organosulfate dimer was

observed in experiments carried out under wet conditions. Considering the very few organosulfates obtained in these conditions, it may be possible that organosulfate dimer concentrations were below detection limit of the instrument (i. e.  $< 10$  pg). There is a large discrepancy between such observations and those reported in a different chamber in nearly the same conditions (RH = 50 %) by Iinuma et al., (2009). In our study, only  $15 \text{ ng.m}^{-3}$  of organosulfates were formed in total whereas  $1300 \text{ ng.m}^{-3}$  were quantified by Iinuma et al. (2009). Even if a proper internal standard (synthetic  $\beta$ -pinene derived organosulfates) was used for quantification by Iinuma et al. (2009), this large difference could not be explained by the only use of camphor sulfonic acid in the present work. This would only explain a maximum factor 4 to 10 on organosulfate concentrations as reported in an intercalibration study (Worton et al., 2011; Kristensen and Glasius, 2011).

Previous studies have observed isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts (Stekrova et al., 2014). It is expected that such reactions may occur not only on particle surfaces but mainly on the stainless steel chamber walls. Considering the higher surface/volume ratio and the higher particle surface area/chamber wall surface area ratio in CESAM than in the LEAK chamber (Iinuma et al., 2009), this reaction could be more important in the present study. The difference in wall material (stainless-steel for CESAM vs. PTFE for LEAK) and cleaning procedure (secondary vacuum vs. flushing) could also play a role on the importance of isomerization processes.

### Proposed chemical mechanisms

A chemical mechanism describing organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide is proposed in Figure 7 and is partly based on previous studies (Iinuma et al., 2009; Lal et al., 2012; Iinuma et al., 2013). The formation of  $\alpha$ -pinene oxide from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene has been first characterized by Bernt et al. (2003). Then,  $\alpha$ -pinene oxide is protonated by  $\text{NH}_4^+$  or  $\text{H}^+$  hence to form reactive intermediate species. The protonated epoxide undergoes nucleophilic substitution  $\text{SN}_1$  or  $\text{SN}_2$  to form OS 249 (1) and OS 249 (2). Some isomerization products may also be formed by rearrangement of the protonated epoxide, as proposed by Iinuma et al., (2009). Campholenic aldehyde, an isomerization products of  $\alpha$ -pinene oxide, could lead to different  $m/z$  249 organosulfate formation, as discussed previously. Organosulfate dimers (MW 384, MW 402 and MW 482) and organosulfate trimers (MW 634), observed for the first time in this study, may be formed by acid-catalyzed oligomerisation processes via ring opening of  $\alpha$ -pinene oxide.

The protonated epoxide may react with OS 249 (1) and OS 249 (2), already formed and present on the particle surface, to produce  $m/z$  401 organosulfate dimers. This reaction may occur via two

different pathways: either the nucleophilic attack of the OH group of OS 249 (1) or OS 249 (2) or of the alkyl sulfate ester on the protonated epoxide.

Two  $m/z$  481 isomers were also observed in this work. They may be formed by nucleophilic substitution of the alcoholic function of  $m/z$  401 dimers by  $\text{HSO}_4^-$ . These compounds (MW 482) are not expected to be formed in ambient conditions because dialkylsulfates may undergo hydrolysis reaction. Indeed,  $m/z$  481 organosulfate dimers were detected within few hours after sample preparation in  $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$  (90/10) but were no more present in sample extracts a few days later. In order to corroborate such observation, dipropylsulfate (Sigma-Aldrich, 97 %) solution in water was prepared and rapid hydrolysis could be observed, highlighting that dialkylsulfates are probably not stable in the presence of water. Besides MW 250, MW 402, MW 482 species compounds, some dehydration products (MW 232 and MW 384) were also observed in the samples. More than 15 organosulfate products were identified in these experiments, illustrating the complexity of the reaction between  $\alpha$ -pinene oxide and acidic ammonium sulfate particles. This strongly highlights the interest of this study and the relevance of our experimental approach.

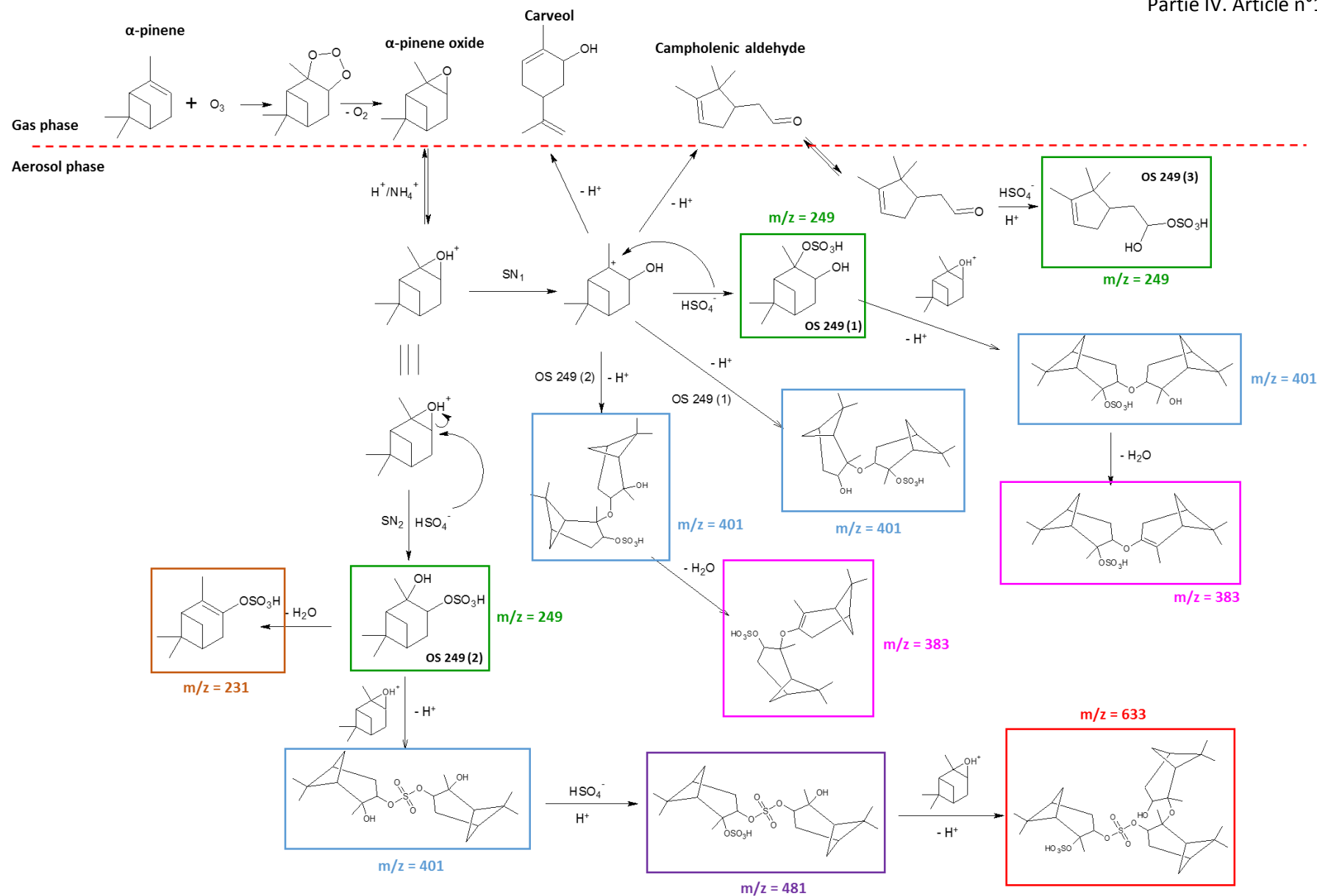


Figure 7. Proposed chemical reaction pathways for the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxide



## Organosulfate formation from other VOC reactions

### Organosulfate formation from $\alpha$ -pinene

In the present work, only two products were observed when acidified ammonium sulfate particles were exposed to a flow of  $\alpha$ -pinene. Figure S6 shows EICs of  $m/z$  233 compounds formed in these experiments. Figure S7 shows the MS/MS fragmentation patterns, corresponding to two  $m/z$  233 ions (OS 233 (1), RT 8.5 min and OS 233 (2), RT 8.8 min). The measured accurate masses for these two compounds agreed very well with the theoretical mass of  $C_{10}H_{18}O_4S$ . Moreover, the MS/MS fragmentation pattern highlights organosulfate formation by the presence of  $m/z$  79.95 ( $SO_3^-$ ),  $m/z$  95.95 ( $SO_4^-$  radical) or 96.96 ( $HSO_4^-$ ) product ions. The MS/MS fragmentation patterns of OS 233 (1) and OS 233 (2) (Figure S7) present distinct features: OS 233 (1) fragments to form  $m/z$  96.96, while OS 233 (2) forms  $m/z$  95.95. Such a difference suggests that OS 233 (2) contains a sulfate group on tertiary carbon atom whereas OS 233 (1) contains sulfate group on a secondary or primary carbon atoms (Attygalle et al., 2001; Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009). Figure 8a proposes molecular structures for these two organosulfate isomers.

In a previous study, electrophilic addition of  $H_2SO_4$  to an aliphatic double bond was suggested as a possible pathway to form organosulfate in the atmosphere (Surratt et al., 2007). In the present work, organosulfate formation from alkenes by addition of a sulfate group to a double bond was evidenced and, to our knowledge,  $m/z$  233 organosulfates were detected for the first time. First, the slightly positive hydrogen atom of sulfuric acid is attracted to the electrons in the  $\pi$  bond, leading to carbocation. Resulting carbocations become sites for the attack of unshared pair of electron of one of the oxygen atoms of the sulfate yielding to two possible organosulfates. Proposed mechanism for the reaction of  $\alpha$ -pinene with ammonium sulfate particles under acidic conditions is presented in Figure 8a. As the formation of a tertiary carbocation is favored, it is expected OS 233 (2) to be formed as the main product. As OS 233 (2) was observed to be formed in larger amounts than OS 233 (1), all hypothesis advanced in this work are in agreement with the proposed mechanism.

### Organosulfate formation from isopinocampheol

Three organosulfates were detected when aerosol were exposed to isopinocampheol. Figure S6 and Figure S7 show the EICs of  $m/z$  233 and the MS/MS fragmentation patterns, corresponding to the three  $m/z$  233 organosulfates formed in this work (OS 233 (1), RT 8.5 min, OS 233 (2), RT 8.8 min and OS 233 (3), RT 9.5 min). The measured accurate masses agreed well with the theoretical mass of

$C_{10}H_{18}O_4S$ . Identification of organosulfates was confirmed by the formation of  $m/z$  79.95 ( $SO_3^-$ ), 95.95 ( $SO_4^-$  radical) or 96.96 ( $HSO_4^-$ ) product ions. According to MS/MS fragmentation patterns and retention times, OS 233 (1) and OS 233 (2) formed from experiments between isopinocampheol and acidified ammonium sulfate aerosol were previously observed from the reaction of  $\alpha$ -pinene. The MS/MS fragmentation patterns of OS 233 (3) show the formation of  $m/z$  96.96 ( $HSO_4^-$ ) product ion, suggesting that it contains a sulfate group on a primary or secondary carbon atom (**Attygalle et al., 2001; Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009**). The impact of aerosol acidity on the formation of these  $m/z$  233 organosulfates will be discussed in a companion article.

Reaction pathways for the formation of  $m/z$  233 organosulfates from isopinocampheol are proposed in Figure 8b. OS 233 (1) could be formed by  $SN_1$  or  $SN_2$  mechanism. A rearrangement leading to a tertiary carbocation followed by a nucleophilic attack of  $HSO_4^-$  may explain the formation of OS 233 (2), bearing a sulfate group on a tertiary carbon atom. As structural identification of OS 233 (3) could not be fully achieved in this work, no mechanism is proposed. As presented in Figure S8, some other intermediate carbocations may also be formed in our conditions via isomerization and lead to the formation of other organosulfate products. However, OS 233 (3) likely bears a sulfate group on a secondary or primary carbon atom. Synthesis of authentic standards would aid to gain further insights into the structure of this organosulfate.

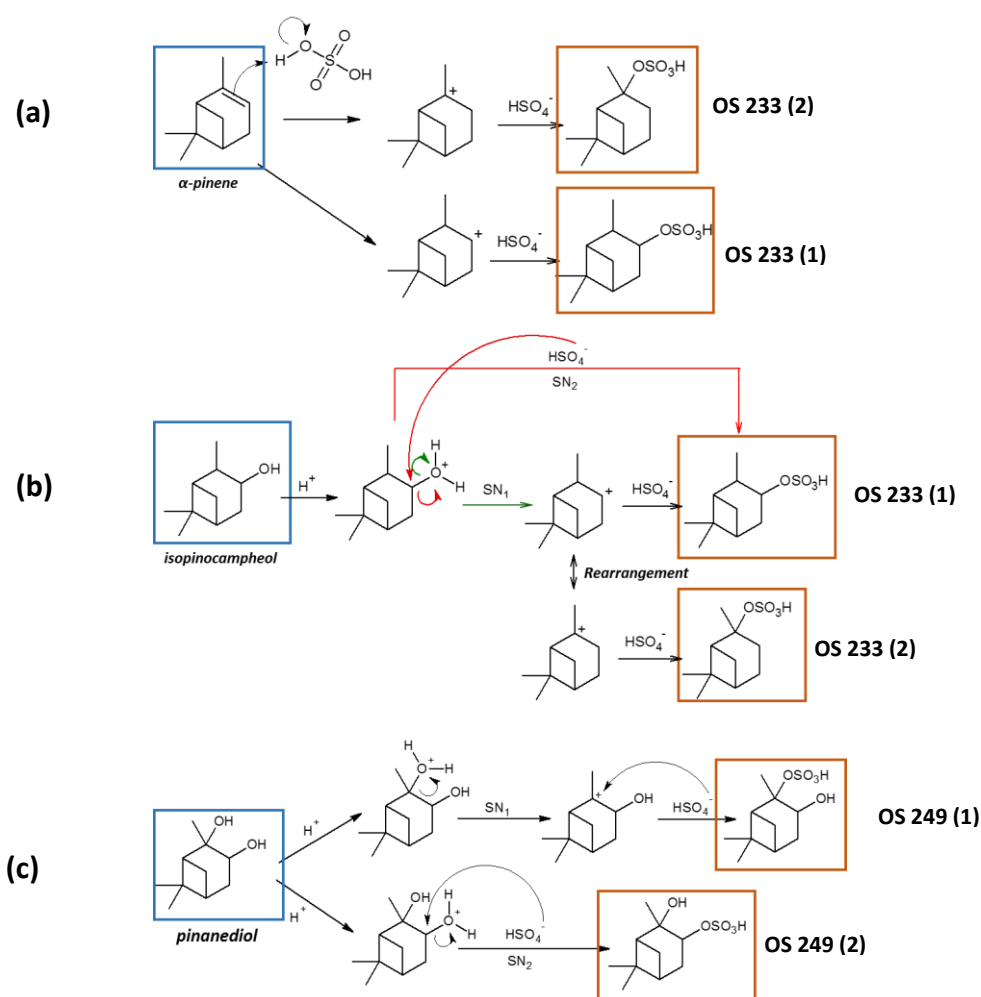
#### Organosulfate formation from pinanediol

OS 249 (1) and OS 249 (2), also formed from  $\alpha$ -pinene oxide, were detected in the samples from pinanediol experiments under acidic conditions. Surratt et al. (**2008**) assumed, in their laboratory experiments from OH-initiated oxidation of  $\alpha$ -pinene, that these two compounds were formed by reactive uptake of gaseous pinanediol. To our knowledge, the present work demonstrates for the first time that pinanediol is indeed a precursor of organosulfates under our experimental conditions. However, note that no organosulfate oligomer was formed from pinanediol reaction with acidified ammonium sulfate aerosol. A mechanism describing organosulfate formation from pinanediol via nucleophilic substitution  $SN_1$  or  $SN_2$  is proposed in Figure 8c.

#### Organosulfate formation from myrtenal

Myrtenal was chosen as a proxy for terpene aldehydes considered to be among the major products of the oxidation of  $\alpha$ -pinene in the troposphere (**Glasius et al., 1997**). Surprisingly, OS 249 (1) and OS

249 (2) observed from pinanediol and  $\alpha$ -pinene oxide experiments in the present work were also observed during reactions between acidified ammonium sulfate aerosol and myrtenal. Mechanism of organosulfate formation from aldehydes proposed by Liggio and Li (2006) or Surratt et al., (2007) involves the formation of an oxonium ion followed by a nucleophilic attack of  $\text{HSO}_4^-$ . A similar mechanism applied to myrtenal would lead to the formation of m/z 247 organosulfates. However, no m/z 247 organosulfate was detected in samples obtained from myrtenal experiments and OS 249 (1) and OS 249 (2) were the only identified products. As illustrated on Table 1, myrtenal is a conjugated aldehyde. The reactivity between this compound and inorganic sulfate aerosol is probably different than that of non-conjugated aldehydes such as pinonaldehyde. In order to verify if the formation of m/z 249 organosulfates from myrtenal experiments was not due to memory effects from previous experiments or to impurities present in myrtenal vial, the composition of the gas flow was investigated in detail. No trace of pinanediol and  $\alpha$ -pinene oxide was found in PTR-TOF-MS spectra during these experiments.



**Figure 8. Proposed chemical reaction pathways for the formation of m/z 233 organosulfates from  $\alpha$ -pinene (a) isopinocampheol (b) and proposed chemical reaction pathways for the formation of m/z 249 from pinanediol (c)**

## Conclusions

A new experimental approach was developed in the present work, to perform simple and various experiments under controlled and repeatable conditions, to further study heterogeneous processes at the gas-particle interface. This approach, easy to implement and robust, allowed us to select pertinent experimental conditions to carry out experiments in simulation chamber, which offers more atmospherically relevant conditions. In the present work, organosulfate formation was studied in a quasi-static reactor for the reactions of  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal with acidified ammonium sulfate aerosol.  $\alpha$ -pinene oxide experiments have highlighted the formation of three  $m/z$  249 organosulfates and many new high molecular weight organosulfates such as dimers and trimers. The formation of two  $m/z$  233 organosulfates was observed in the case of  $\alpha$ -pinene and isopinocampheol experiments have demonstrated the formation of three  $m/z$  233 organosulfates. This work has also shown that pinanediol and myrtenal are the precursors of two  $m/z$  249 organosulfates (i. e. OS 249 (1) and OS 249 (2)), also formed here in the reaction of  $\alpha$ -pinene oxide and previously identified from  $\alpha$ -pinene oxidation experiments in atmospheric simulation chamber (Surratt et al., 2008) or from  $\alpha$ -pinene oxide reactive uptake experiments (Iinuma et al., 2009).

$\alpha$ -pinene oxide was found to form notably higher amounts of organosulfates than the 4 other VOCs in the presence of acidified sulfate aerosol. Such results are in agreement with previous studies reporting that organosulfate formation is kinetically favored via epoxide reactions compared to other oxygenated products such as alcohols (Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009). The main results from  $\alpha$ -pinene oxide experiments were confirmed in atmospheric simulation chamber where the formation of organosulfate dimers and trimers organosulfates was observed. This study also highlights that RH has an important impact on organosulfate formation yields and product distribution, as no high molecular weight organosulfate was observed under wet conditions. Moreover, concentrations of organosulfates formed under wet conditions were notably lower than in dry conditions.

Ammonium sulfate aerosol used in this study were highly acidic (with calculated pH of about 0 according to Iinuma et al., (2009)) and they may not represent ambient conditions. However highly acidic aerosols with pH values below 1 and even with “negative pH values” have also been reported in many different environments such as in Hong-Kong (Pathak et al., 2004), in California (Meng et al., 1995), or in Northern Europe (Kerminen et al., 2001) where sources of BVOCs are high. These observations demonstrates that heterogeneous organosulfate reactions from epoxide, alkene, alcohol, diol or aldehyde may represent a possible contribution to the presence of  $\alpha$ -pinene derived

organosulfates in such environments, especially under dry conditions. Indeed, in this pH range, these compounds can contribute to SOA growth and aging. Organosulfates may modify both chemical and physical characteristics of atmospheric particles, thus affecting their radiative and cloud forming properties. Further experimental work will be necessary to confirm the formation of  $m/z$  233 observed in this work for the first time and the formation of  $m/z$  249 organosulfates from myrtenal and pinanediol.

Time evolution profiles of gaseous and particulate phases during reactions as well as impact of particle acidity will be presented and discussed in a companion article to get further insights into  $\alpha$ -pinene oxide reactivity with ammonium sulfate particles.

### **Acknowledgments**

The authors wish to thank the CNRS (INSU LEFE CHAT), the Aquitaine Region and the University of Bordeaux for financial support.

## References

- Altieri K. E., Turpin B. J. and Seitzinger S. P. (2009). *Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 2533-2542.
- Attygalle A. B., Garcia-Rubio S., Ta J. and Meinwald J. (2001). *Collisionally-induced dissociation mass spectra of organic sulfate anions*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, **4**, 498-506.
- Barsanti K. C., Carlton A. G. and Chung S. H. (2013). *Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 12073-12088.
- Berndt T., Böge O. and Stratmann F. (2003). *Gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: Gaseous products and particle formation*. Atmospheric Environment, **37**, 3933-3945.
- Bleier D. B. and Elrod M. (2013). *Kinetics and thermodynamics of atmospherically relevant aqueous phase reactions of  $\alpha$ -pinene oxide*. Journal of Physical Chemistry A, **117**, 4223-4232.
- Claeys M., Szmigielski R., Vermeylen R., Wang W., Shalamzari M. S. and Maenhaut W. (2013). *Tracers for biogenic secondary organic aerosol from  $\alpha$ -pinene and related monoterpenes: an overview*. Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities, Springer.
- Darer A. I., Cole-Filipiak N. C., O'Connor A. E. and Elrod M. J. (2011). *Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates*. Environmental Science and Technology, **45**, 1895-1902.
- Galloway M. M., Chhabra P. S., Chan A. W. H., Surratt J. D., Flagan R. C., Seinfeld J. H. and Keutsch F. N. (2009). *Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 3331-3345.
- Glasius M., Calogirou A., Jensen N. R., Hjorth J. and Nielsen C. J. (1997). *Kinetic study of gas phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds*. International Journal of Chemical Kinetics, **29**, 527-533.
- Gómez-González Y., Surratt J. D., Cuyckens F., Szmigielski R., Vermeylen R., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Blockhuys F., Alsenoy C. V., Maenhaut W. and Claeys M. (2008). *Characterization of organosulfate from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-)electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, **43**, 371-382.
- Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M. E., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R. and Wildt J. (2009). *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 5155-5236.
- Hawkins J. E. and Armstrong G. T. (1954). *Physical and thermodynamic properties of terpenes. III. The vapor pressures of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene*. Journal of the American Chemical Society, **76**, 3756-3758.

**Hansen A. M. K., Kristensen K., Nguyen Q. T., Zare A., Cozzi F., Nojgaard J. K., Skov H., Brandt J., Christensen J. H., Ström J., Tunved P., Krejci R. and Glasius M. (2014).** *Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels.* Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **14**, 4745-4785.

**Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y., and Prather K. A. (2011a).** *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 1: single particle atmospheric observations in Atlanta.* Environment Science and Technology, **45**, 5105-5111.

**Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y. and Prather K. A. (2011b).** *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 2: temporal variability and formation mechanisms.* Environmental Science and Technology, **45**, 8648-8655.

**Hilal S. H., Karickhoff S. W. and Carreira, L. A. (2003).** *Prediction of the vapor pressure boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds.* QSAR Combinatorial Science, **22**, 565-574.

**Hu K. S., Darer A. I. and Elrod M. J. (2011).** *Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates.* Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 8307-8320.

**Iinuma Y., Müller C., Berndt T., Böge O., Claeys M. and Herrmann H. (2007a).** *Evidence for the existence of organosulfates from  $\beta$ -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol.* Environmental Science Technology, **41**, 6678-6683.

**Iinuma Y., Müller C., Böge O., Gnauk T. and Herrmann H. (2007b).** *The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions.* Atmospheric Environment, **41**, 5571-5583.

**Iinuma Y., Böge O., Kahnt A. and Herrmann H. (2009).** *Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides.* Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 7985-7997.

**Iinuma Y., Kahnt A., Mutzel A., Böge O. and Hermann H. (2013).** *Ozone-Driven Secondary Organic Aerosol Production Chain.* Environmental Science and Technology, **47**, 3639-3647.

**Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).** *Climate change 2013. The physical science basis,* Cambridge University.

**Jang M., Czoschke N. M. and Northcross A. L. (2005).** *Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls.* Environmental Science and Technology, **39**, 164-174.

**Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prévôt A. S. H., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N. L., Aiken A. C., Docherty K. S., Ulbrich I. M., Grieshop A. P., Robinson A. L., Duplissy J., Smith J. D., Wilson K. R., Lanz V. A., Hueglin C., Sun Y. L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J. M., Collins D. R., Cubison M. J., Dunlea E. J., Huffman J. A., Onasch T. B., Alfarra M. R., Williams P. I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L.,**

- Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J. Y., Zhang Y. M., Dzepina K., Kimmel J. R., Sueper D., Jayne J. T., Herndon S. C., Trimborn A. M., Williams L. R., Wood E. C., Middlebrook A. M., Kolb C. E., Baltensperger U. and Worsnop D. R. (2009). *Evolution of organic aerosols in the atmosphere*. Science, **326**, 1525-1529.
- Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Eryens B., Nenes A., Nielson C. J., Swietlicki E., Putaud J. P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G. and Wilson J. (2005). *Organic aerosol and global climate modeling: a review*. Atmospheric Chemistry and Physics, **5**, 1053-1123.
- Kahnt A., Iinuma Y., Mutzel A., Böge O., Claeys M. and Herrmann H. (2014). *Campholenic aldehyde ozonolysis: a mechanism leading to specific biogenic secondary organic aerosol constituents*. Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 719-769.
- Kerminen V. M., Hillamo R., Teinilä K., Pakkenen T., Allegrini I. and Sparapani R. (2001). *Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: Implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols*. Atmospheric Environment, 2001, **35**, 5255-5265.
- Kourtchev I., O'Connor I. P., Giorio C., Fuller S. J., Kristensen K., Maenhaut W., Wenger J. C., Sodeau J. R., Glasius M. and Kalberer M. (2014). *Effects of anthropogenic emissions on the molecular composition of urban organic aerosols: An ultrahigh resolution mass spectrometry study*. Atmospheric Environment, **89**, 525-532.
- Kristensen K. and Glasius M. (2011). *Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring*. Atmospheric Environment, **45**, 4546-4556.
- Kroll J. H. and Seinfeld J. H. (2008). *Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*. Atmospheric Environment, **42**, 3593-3624.
- Kundu S., Quraishi T. A., Yu G., Suarez C., Keutsch F. N. and Stone E. A. (2013). *Evidence and quantification of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 4865-4875.
- Lal V., Khalizov A. F., Lin Y., Galvan M. D., Connell B. T. and Zhang R. (2012). *Heterogeneous reactions of epoxides in acidic media*. Journal of Physical Chemistry A, **116**, 6078-6090.
- LeClair J. P., Collett J. L. and Mazzoleni L. R. (2012). *Fragmentation analysis of water-soluble atmospheric organic matter using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry*. Environmental Science and Technology, **46**, 4312-4322.
- Lin P., Yu J. Z., Engling G. and Kalberer M. (2012). *Organosulfate in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in East Asia: a study by ultra-high-resolution mass spectrometry*. Environmental Science and Technology, **46**, 13118-13127.
- Liggio J., Li S. M. and McLaren R. (2005). *Reactive uptake of glyoxal by particulate matter*. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, **110**, 1-13.
- Liggio J. and Li S.-M. (2006). *Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols*. Geophysical Research Letters, **33**, L13808.



**Lin Y.-H., Knipping E. M., Edgerton E. S., Shaw S. L. and Surratt J. D. (2013).** *Investigating the influences of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> levels on isoprene-derived secondary organic aerosol formation using conditional sampling approaches.* Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 8457-8470.

**Lin Y. H., Zhang H., Pye H. O. T., Zhang Z., Marth W. J., Park S., Arashiro M., Cui T., Budisulistiorini S. H., Sexton K. G., Vizuete W., Xie Y., Luecken D. J., Piletic I. R., Edney E. O., Bartolotti L. J., Gold A. and Surratt J. D. (2013).** *Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides.* *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **110**, 6718-6723.

**Ma Y., Xu Xi., Song W., Geng F. and Wang L. (2014).** *Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China.* Atmospheric Environment, **85**, 152-160.

**Maurin N., Perraudin E., Pardon P., Budzinski H., Villenave E. and Doussin J.-F. (in preparation).** *Chemical composition and ageing at the molecular level of secondary organic aerosol formed from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. Part I: effect of acidified ammonium sulfate seeding.* To be submitted to Atmospheric Chemistry and Physics Discussion.

**Meng Z. Y., Seinfeld J. H., Saxena P. and Kim Y. P. (1995).** *Contribution of water to particulate mass in south coast air basin.* *Aerosol Science and Technology*, **22**, 111-123.

**Minerath E. C., Casale M. T. and Elrod M. J. (2008).** *Kinetics feasibility study of alcohol sulfate esterification reactions in tropospheric aerosols.* Environmental Science and Technology, **42**, 4410-4415.

**Minerath E. C. and Elrod M. J. (2009).** *Assessing the potential for diol and hydroxy sulfate ester formation from the reactions of epoxides in tropospheric aerosols.* Environmental Science and Technology, **43**, 1386-1392.

**Minerath E. C., Schultz M. P., and Elrod M. J. (2009).** *Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions.* Environmental Science and Technology, **43**, 8133-8139.

**Nguyen T. B., Coggon M. M., Bates K. H., Zhang X., Schwantes R. H., Schilling K. A., Loza C. L., Flagan R. C., Wennberg P. O. and Seinfeld J. H. (2014a).** *Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds.* Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 3497-3510.

**Nguyen Q. T., Christensen M. K., Cozzi F., Zare A., Hansen A. M. K., Kristensen K., Tulinius T. E., Madsen H. H., Christensen J. H., Brandt J., Massling A., Nojgaard J. K. and Glasius M. (2014b).** *Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols via analysis of organosulfates and related oxidation products.* Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **14**, 2449-2498.

**Nozière B. and Esteve W. (2005).** *Organic reactions increasing the absorption index of atmospheric sulfuric acid aerosols.* Geophysical Research Letters, **32**, L03812.

**Nozière B., Ekström S., Alsberg T. and Holmström S. (2010).** *Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols.* Geophysical Research Letters, **37**, L05806.

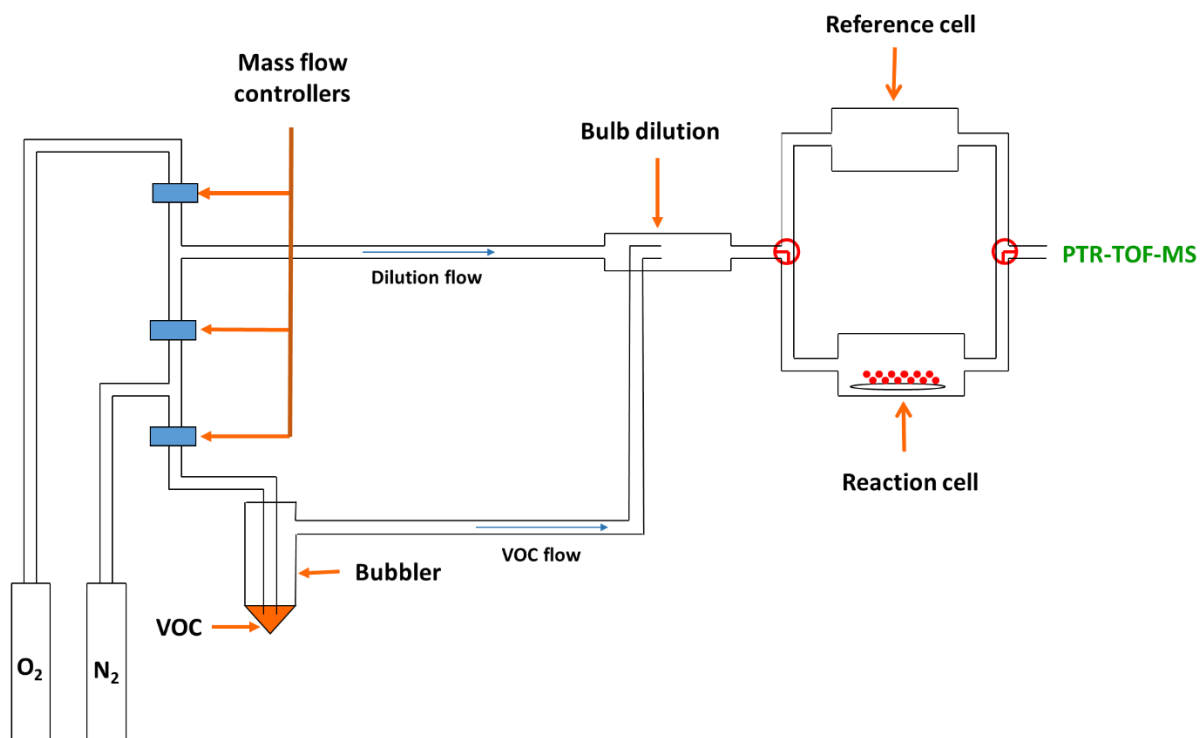
**Pathak R. K., Louie P. K. K. and Chan C. K. (2004).** *Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong.* Atmospheric Environment, **38**, 2965-2974.

- Perraudin E., Budzinski H. and Villenave E. (2007).** *Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles.* Journal of atmospheric chemistry, **56**, 57-82.
- Perri M. J., Lim Y. B., Seitzinger S. P. and Turpin B. J. (2010).** *Organosulfates from glycoaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies.* Atmospheric Environment, **44**, 2658-2664.
- Pope III C. A. and Dockery D. W. (2006).** *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect.* Journal of the Air & Waste Management Association, **56**, 709-742.
- Pratt K. A., Fiddler M. N., Shepson P. B., Carlton A. G. and Surratt J. D. (2013).** *Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region.* Atmospheric Environment, **77**, 231-238.
- Romero F. and Oehme M. (2005).** *Organosulfates – a new Component of humic-like substance in atmospheric aerosols?* Journal of Atmospheric Chemistry, **52**, 283-294.
- Stekrova M. Kumar N. Aho A. Sinev I., Grünert W., Dahl J., Roine J., Arzumanov S. S., Mäki-Arvela P. and Murzin D. Y. (2014).** *Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts: Selective synthesis of campholenic aldehyde.* Applied Catalysis A: General, **470**, 162-176.
- Stone E. A., Yang L., Yu L. E. and Rupakheti M. (2012).** *Characterization of organosulfate in atmospheric aerosols at Four Asian locations.* Atmospheric Environment, **47**, 323-329.
- Surratt J. D., Kroll J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Claeys M., Sorooshain A., Ng N. I., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. (2007).** *Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol.* Environmental Science and Technology, **41**, 517-527.
- Surratt J. D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A. W. H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. (2008).** *Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol.* Journal of Physical Chemistry A, **112**, 8345-8378.
- Surratt J. D., Chan A. W. H., Eddingsaas N. C., Chan M., Loza C. L., Kwan A. J., Hersey S. P., Flagan R. C., Wennberg P. O. and Seinfeld J. H. (2010).** *Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene.* Proceedings of the National Academy of Sciences, **107**, 6640-6645.
- Szmigielski R. (2013).** *Chemistry of organic sulfates and nitrates in the urban atmosphere.* Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities, Springer.
- Szücs-Balázs J. Z., Coros M., Molnar D. and Vlassa M. (2012).** *Microwave-assisted  $\alpha$ -pinene acidic catalytic isomerisation.* Revue Roumaine de Chimie, **57**, 209-213.
- Tolocka M. P. and Turpin B. J. (2012).** *Contribution of organosulfur compounds to organic aerosol mass.* Environmental Science and Technology, **46**, 7978-7983.
- Wang J., Doussin J. F., Perrier S., Perraudin E., Katrib Y., Pangui E. and Picquet-Varrault B. (2011).** *Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research.* Atmospheric Measurement Techniques, **4**, 2465-2494.
- Worton D. R., Goldstein A. H., Farmer D. K., Docherty K. S., Jimenez J.-L., Gilman J. B., Kuster W. C., de Gouw J., Williams B. J., Kreisberg N. M., Hering S. V., Bench G., Kristensen K., Glasius M., Surratt J. D., Seinfeld J. H. (2011).** *Origins and composition of fine atmospheric carbonaceous aerosol in the Sierra Nevada Mountains, California.* Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 10219-10241.

**Zhang H., Surratt J. D., Lin Y. H., Bapat J. and Kamens R. M. (2011).** *Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions.* Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 6411-6424.

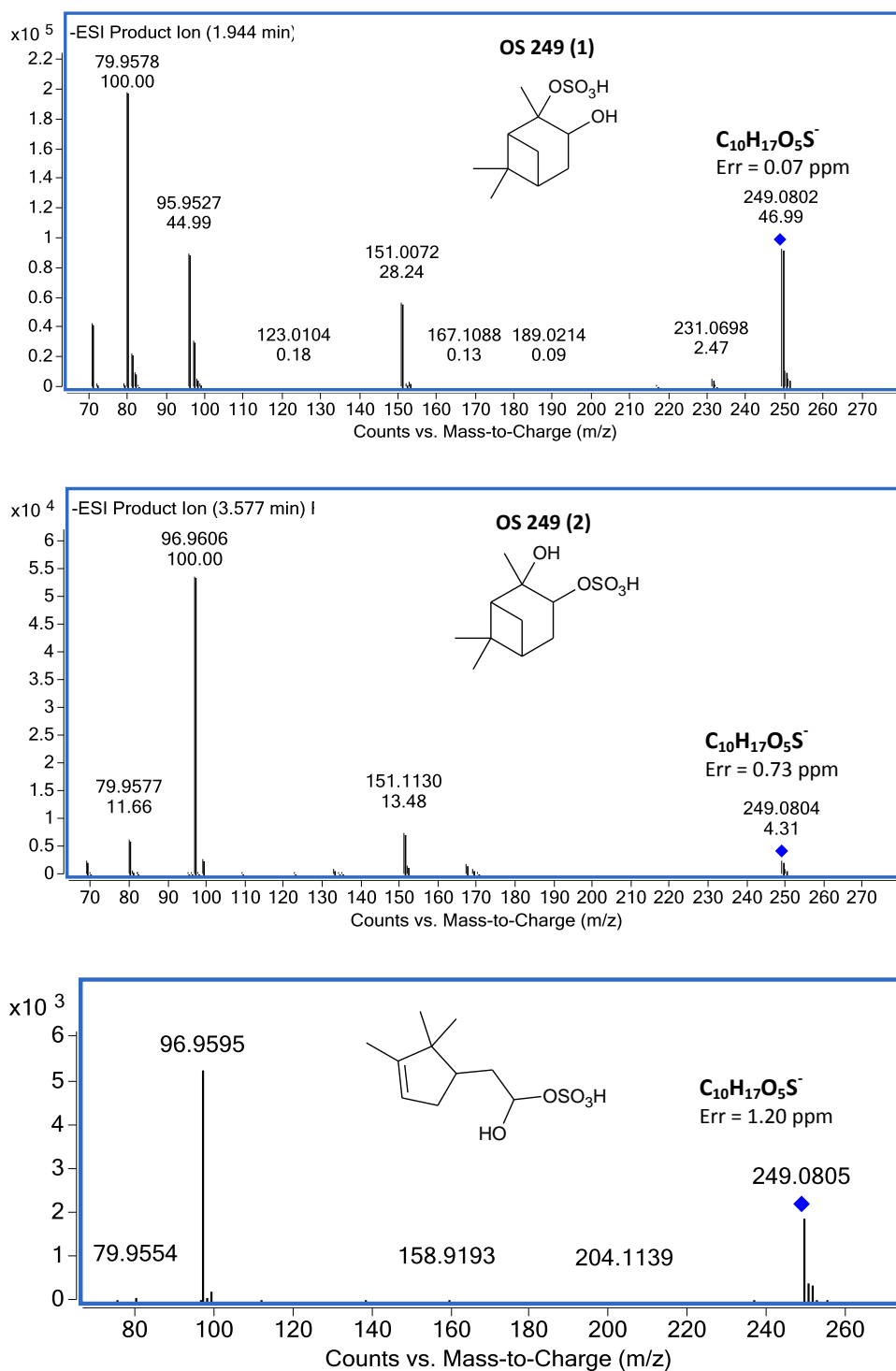
**Zhang H., Lin Y.-H., Zhang Z., Zhang X., Shaw S. L., Knipping E. M., Weber R. J., Gold A., Kamens R. M. and Surratt J. D. (2012).** *Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of NO<sub>x</sub> level, relative humidity and aerosol acidity.* Environmental Chemistry, **9**, 247-262.

## Supplementary information

**Figure S1.** Scheme of the new experimental set-up developed in this work for the study of heterogeneous organosulfate formation**Table S1.** Detailed chromatographic separation conditions

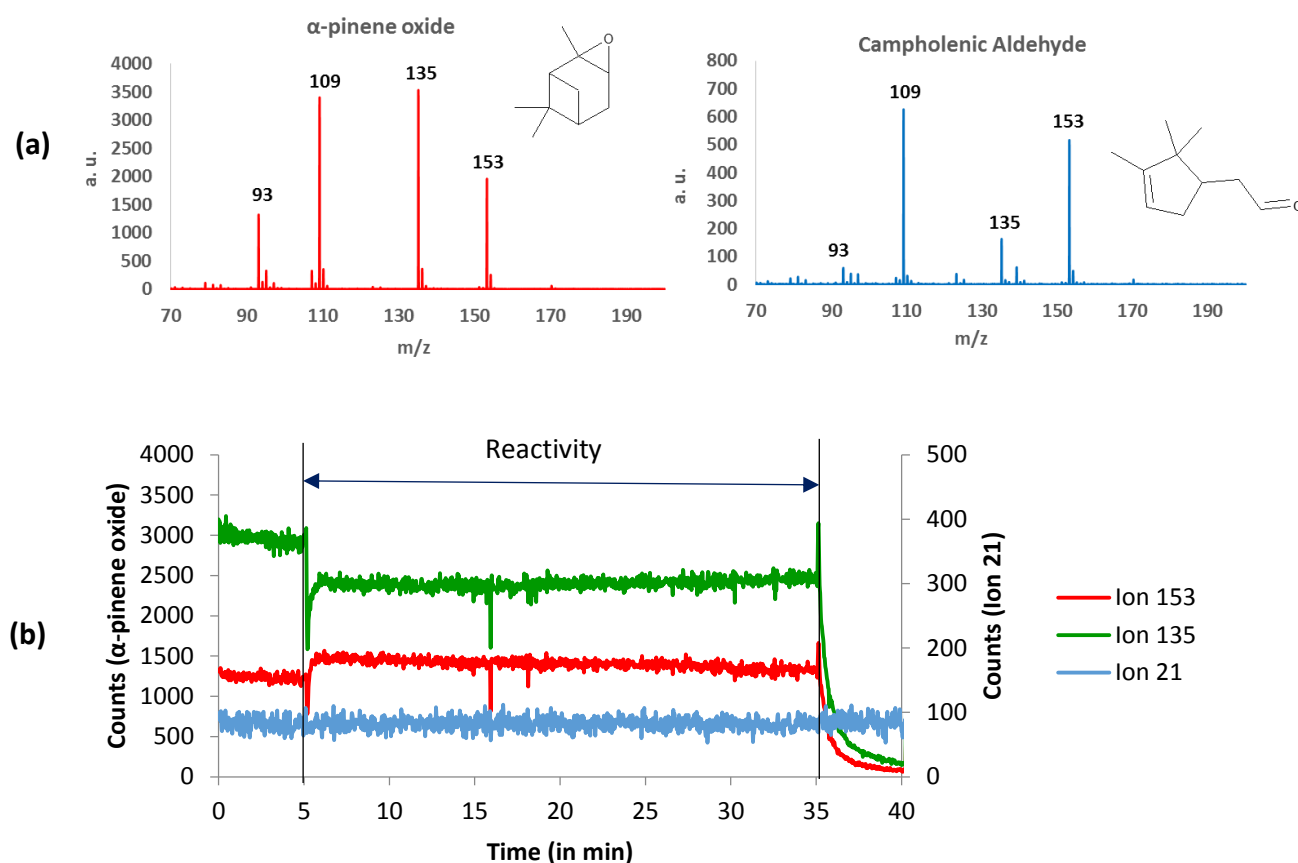
	<b>Method 1</b>	<b>Method 2</b>
<b>Column</b>	Zorbax XDB- $C_{18}$ (150 × 2.1 mm, 3.5 $\mu$ m particle size)	Kinetec $C_{18}$ (100 × 2.1 mm, 2.6 $\mu$ m particle size)
<b>Gradient</b>	10 % B – 0 min 10 % B – 2 min 100 % B – 7 min 100 % B – 10 min 10 % B – 12 min 10 % B – 15 min	10 % B – 0 min 100 % B – 70 min 100 % B – 75 min 10 % B – 80 min 10 % B – 85 min
<b>Flow rate (mL.min<sup>-1</sup>)</b>	0.5	0.4
<b>Column temperature (K)</b>	303	303

**Figure S2.** MS-MS fragmentation patterns for the peak OS 249 (1) and OS 249 (2) from the  $\alpha$ -pinene oxide/acidic particles experiments and MS-MS fragmentation pattern of m/z 249 (RT 2.4 min) organosulfate from campholenic aldehyde



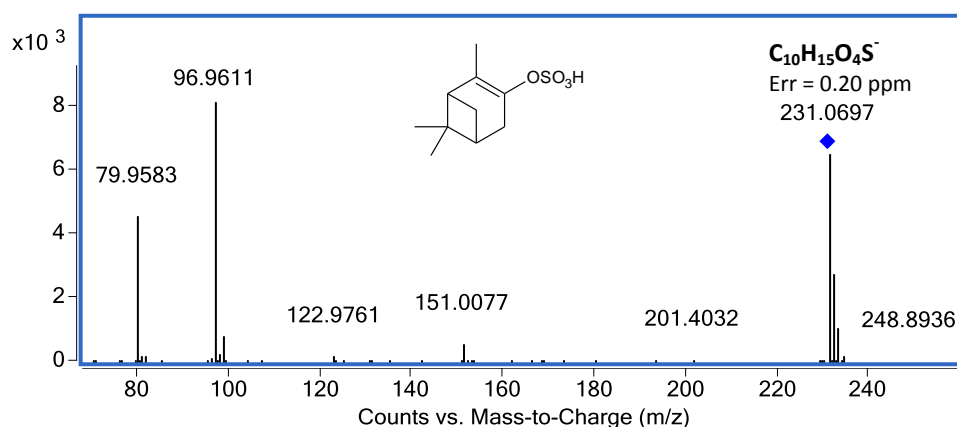
**Figure S3.** (a) Fragmentation pattern for  $\alpha$ -pinene oxide (red) and campholenic aldehyde (blue) in the PTR-TOF-MS data. Note that both compounds produce fragments at  $m/z$  93, 109, 135 and 153.

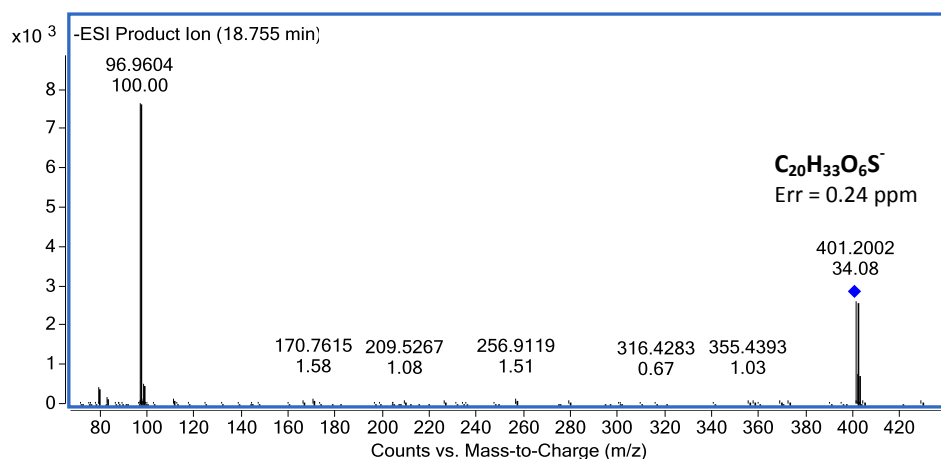
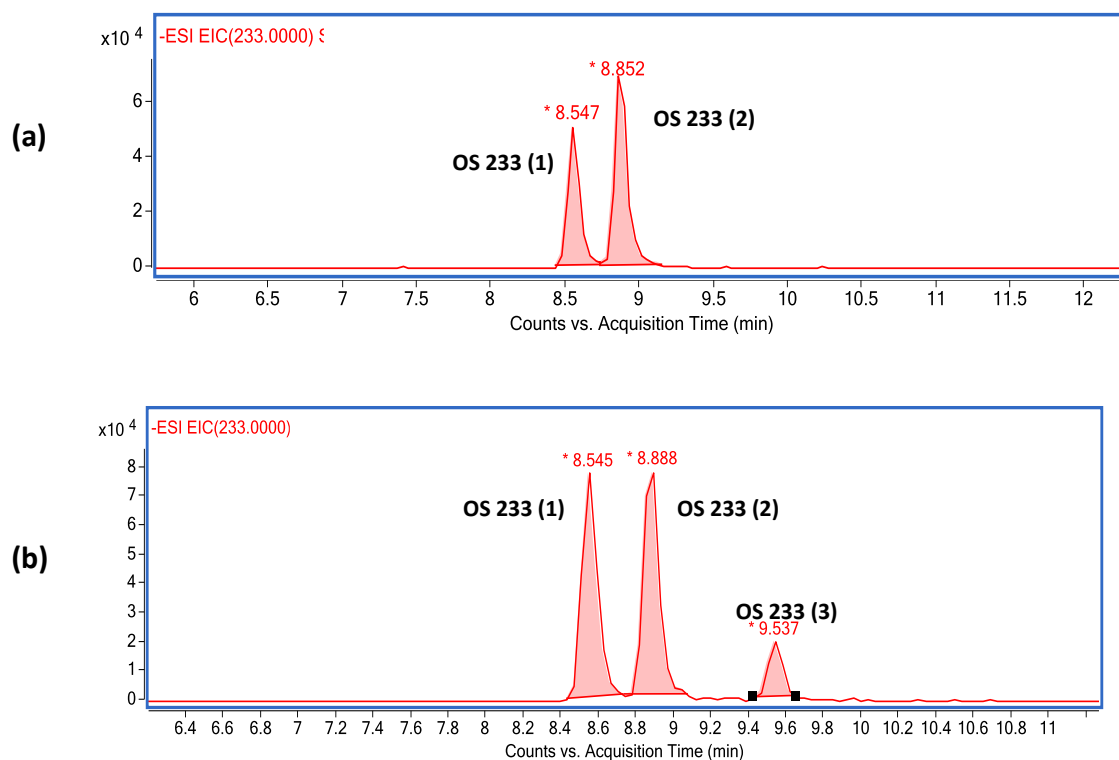
(b) Evolution of Ion 153, 135 and 21 ( $\text{H}_3^{21}\text{O}^+$ ) during experiment R1 between  $\alpha$ -pinene oxide and acidic sulfate particles.



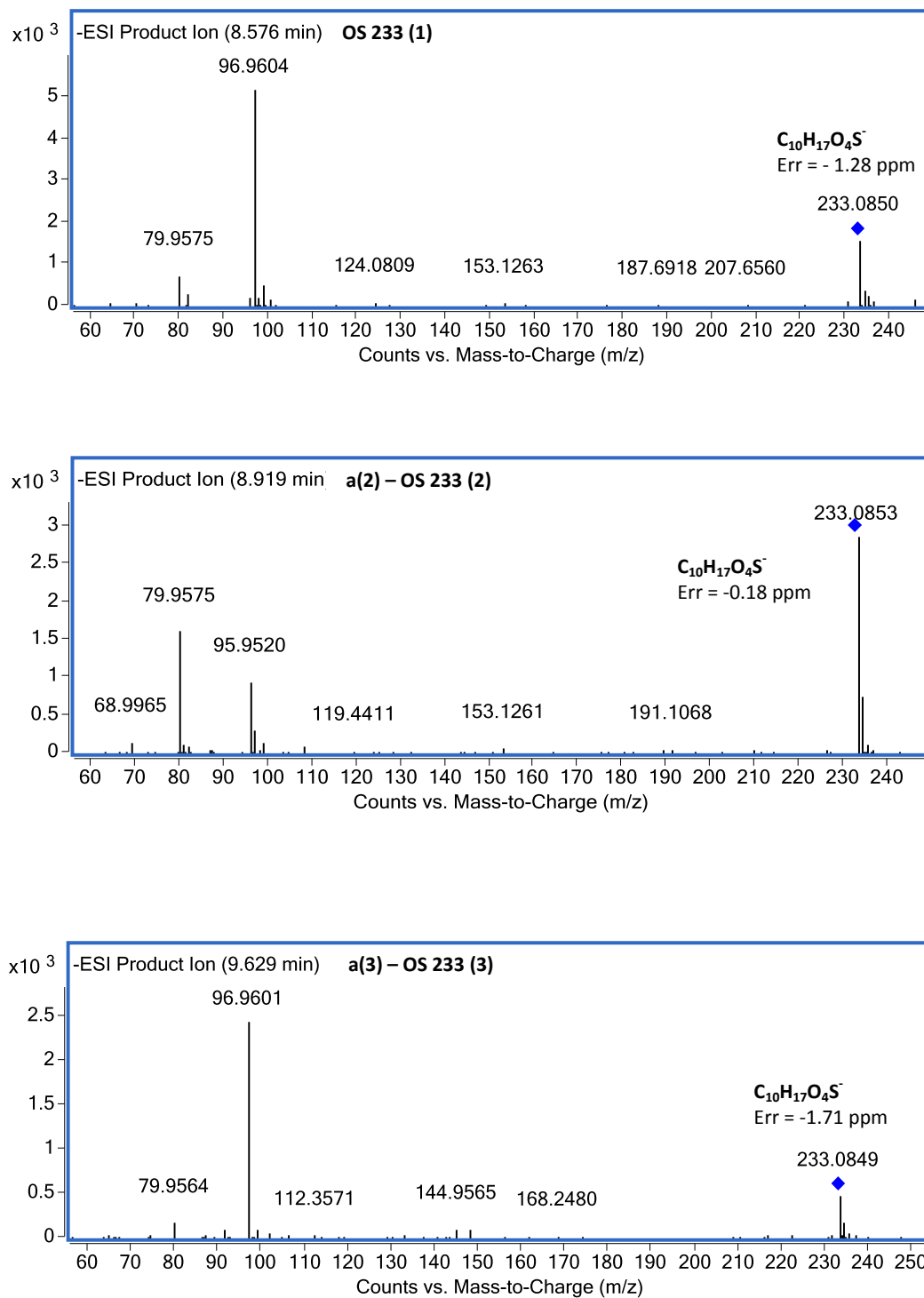
**Figure S4:** MS-MS fragmentation pattern of  $m/z$  231 (RT 7.4 min) dehydration product from OS 249

(2)



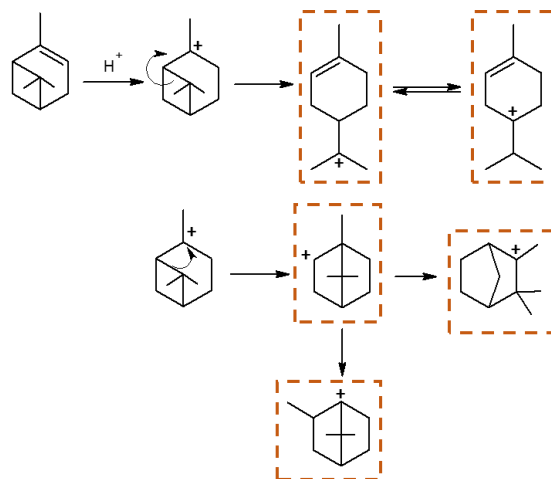
**Figure S5:** MS-MS fragmentation patterns of  $m/z$  401 (RT 18.8 min) organosulfates**Figure S6:** Extracted ions chromatograms of  $m/z$  233 obtained from  $\alpha$ -pinene experiments (a) and from isopinocampheol experiments (b)

**Figure S7:** MS-MS fragmentation patterns of OS 233 (1), OS 233 (2) and OS 233 (3) from  $\alpha$ -pinene or isopinocampheol experiments.





**Figure S8:** Isomerization processes of  $\alpha$ -pinene in acidic conditions (adapted from Szücs-Balázs et al., 2012).



# **Article n°2**

**Experimental study of the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxidation. Part II. Time evolution and effects of particle acidity**



## Résumé de l'article n° 2

Dans ce travail, la formation d'organosulfates à partir de réactions de produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées a été étudiée. Les profils temporels de formation d'organosulfates issus de 5 COV étudiés individuellement ( $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -pinène oxyde, isopinocamphéol, pinanediol et myrténal) sont proposés dans ce travail. Ainsi, dans des conditions répétables et contrôlées, la formation d'organosulfates issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde a été montrée comme cinétiquement plus favorable que les réactions avec les autres précurseurs étudiés. Des constantes cinétiques apparentes sont proposées et comparées dans ce travail. Les profils temporels de formation d'organosulfates sont différents selon l'acidité du milieu. En effet, la formation d'organosulfates a été favorisée en condition acide dans les expériences effectuées en réacteur quasi-statique. Cependant, au cours des expériences en chambre de simulation atmosphérique, il a été montré que la concentration en organosulfates formés dépendait de la quantité de sulfates disponibles en phase particulaire.



## Experimental study of the formation of organosulfates from $\alpha$ -pinene oxidation. Part II: Time evolution and effect of particle acidity

G. Duporté<sup>a, b</sup>, P.-M. Flaud<sup>a, b</sup>, E. Geneste<sup>a, b</sup>, S. Augagneur<sup>a, b</sup>, E. Pangui<sup>c</sup>, H. Lamkaddam<sup>c</sup>, A. Gratien<sup>c</sup>, J.-F. Doussin<sup>c</sup>, H. Budzinski<sup>a, b</sup>, E. Villenave<sup>a, b</sup> and E. Perraudin<sup>a, b\*</sup>

<sup>a</sup>Univ. Bordeaux, EPOC, UMR 5805, F-33405 Talence Cedex, France

<sup>b</sup>CNRS, EPOC, UMR 5805, 33405 Talence Cedex, France

<sup>c</sup>Univ. Paris-Est-Créteil (UPEC) and Univ. Paris Diderot (UPD), LISA, UMR 7583, F-94010 Créteil, France

### Abstract

The present study represents an extensive laboratory investigation of organosulfate formation from the reaction of  $\alpha$ -pinene oxidation products or proxies with acidified ammonium sulfate aerosol. Temporal variations of organosulfate from  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal are reported in the present work under highly acidic conditions. Thus, in controlled and repeatable conditions, organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide was shown to be kinetically more favored over the reaction of the other studied precursors. Acidity conditions were found to increase notably the amounts of organosulfates formed in quasi-static reactor. Indeed, the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxide under slightly acidic conditions was limited in quasi-static reactor. Nevertheless, in chamber experiments it was found that the mass concentration of organosulfates depends on the available sulfate in the particle phase.

### Introduction

Biogenic volatile organic compounds (BVOCs) can play a significant role in the formation of secondary organic aerosols (SOA) due to their high reactivity with atmospheric oxidants. Biogenic secondary organic aerosols (BSOA) can contribute to a significant mass fraction of the fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) measured in several locations which is known to have adverse health effects (**Pope and Dockery, 2006**) and important climate impacts (**Kanakidou et al., 2005; Hallquist et al., 2009; IPCC, 2013**). Anthropogenic emissions can also influence BSOA (**Hoyle et al., 2011**) and lead to the formation of low-volatility chemical species such as organosulfates (**Szmigielski et al., 2013**). Field studies have shown that organosulfates are ubiquitous in ambient aerosol (**Iinuma et al., 2007; Surratt et al., 2007; Gómez-Gonzalez et al., 2008; Altieri et al., 2009; Hatch et al., 2011a; Hatch et al., 2011b; Stone et al., 2012; Pratt et al., 2013; Ma et al., 2014; Hansen et al., 2014**).

Organosulfate formation mechanisms have been proposed in laboratory studies on reactions of single oxidation compounds or laboratory generated SOA. These studies have shown the formation of organosulfates from reactions of oxidation products of BSOA such as pinonaldehyde (**Liggio and Li, 2006**), glyoxal (**Liggio et al., 2005**),  $\alpha$ -pinene oxide and  $\beta$ -pinene oxide (**Iinuma et al., 2009**), isoprene epoxydiols (**Lin et al., 2012; Nguyen et al., 2014**), isopinocampheol, myrtenal and pinanediol (**Duporté et al., in preparation**). Recently, particular attention has been paid to epoxide compounds and related studies have highlighted that organosulfates are most likely formed from acid-catalysed reaction of epoxides with inorganic sulfate aerosol (**Iinuma et al., 2009; Surratt et al., 2010; Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009; Lal et al., 2012; Bleier and Elrod, 2013; Drozd et al., 2013; Nguyen et al., 2014**). Only a few kinetic studies of organosulfate formation were conducted and it was found experimentally in bulk aqueous solutions that epoxide reactions with sulfuric acid are kinetically favored over those of alcohols or aldehydes (**Minerath et al., 2008; Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009**). Minerath et al. (**2008**) estimated that the lifetime of alcohol in sulfate esterification is 4600 day at pH 1.5 which may not always occur under atmospheric conditions. Nevertheless, our knowledge of organosulfate formation kinetics and mechanisms is still insufficient, particularly under ambient conditions.

In part I of this study, we described organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, myrtenal and pinanediol. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry and equipped with electrospray ionization (LC/ESI-MS/MS) provided structural information. An extensive kinetic study was performed herein to better understand organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide reactions with acidified ammonium sulfate aerosol, which appears as a favored pathway for  $\alpha$ -pinene derived organosulfate formation (**Duporté et al., in preparation**). Furthermore, time evolution of organosulfate formations from the reactions of 4 other precursors ( $\alpha$ -pinene, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal) was also investigated. The effect of particle acidity on these reactions is also discussed.

## Experimental section

### Quasi-static reactor experiments

Organosulfate formation was studied in an experimental set-up described in detail in a companion article (**Duporté et al., in preparation**). Briefly, experiments are based on the exposure of aerosol, deposited on a filter in a quasi-static reactor, to a continuous flow of a single volatile organic compound (VOC) under pseudo-first order conditions. VOC flow was generated by flushing nitrogen

(N<sub>2</sub>) into a bubbler of liquid compound. The VOC concentration (0.1 – 10 ppm) is then diluted in oxygen (O<sub>2</sub>) and N<sub>2</sub>, with a final O<sub>2</sub> concentration near 20 % of the mixture. O<sub>2</sub> (99.9990 % purity, Linde Gas SA) and N<sub>2</sub> (99.9990 % purity, Linde Gas SA) flows are controlled using mass flow controllers. Inorganic aerosol are generated by atomizing a solution containing the seed aerosol constituents as presented in Table 1 and are deposited on 47-mm PTFE filters (Millipore, Fluoropore™, 0,2 µm FG).

As demonstrated in the companion paper, this experimental approach is easy to implement and robust, and allows to perform many experiments under controlled and repeatable conditions for the study of heterogeneous processes. Reactions were performed in complete darkness, at atmospheric pressure and at a temperature around 295 (± 2 K). The detailed experimental conditions are given in Table 1. Aerosol with three different acidities were generated in the present work by varying the composition of the atomization solutions to investigate the effect of aerosol acidity on organosulfate formation.

VOC	[VOC] (ppm)	Inorganic aerosol	Composition of atomized solution (M)	Acidity conditions	T (°K)	Time of reaction (min) (number of experiments)
α-pinene oxide	3.30	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	Highly acidic particles (HA)	295 ± 2	0-400 (n = 37)
α-pinene oxide	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05		295 ± 2	0-200 (n = 8)
α-pinene oxide	3.30	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	Slightly acidic particles (SA)	295 ± 2	0-90 (n = 43)
α-pinene oxide	1.65	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005		295 ± 2	0-90 (n = 13)
α-pinene oxide	0.82	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005		295 ± 2	0-90 (n = 10)
α-pinene oxide	0.33	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005		295 ± 2	0-60 (n = 5)
α-pinene oxide	3.30	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06	No added acidity (NA)	295 ± 2	0-60 (n = 16)
α-pinene	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	HA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
α-pinene	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	SA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
isopinocampheol	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	HA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
isopinocampheol	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	SA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
pinanediol	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	HA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
pinanediol	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	SA	295 ± 2	0-90 (n = 7)
myrtenal	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	HA	295 ± 2	0-60 (n = 6)
myrtenal	1.00	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	SA	295 ± 2	0-90 (n = 7)

**Table 1. Experimental conditions of organosulfate formation in quasi-static reactor – Kinetics study**



After generation via aqueous solution atomization and drying, inorganic seed aerosol are introduced in the reaction cell and exposed to the VOC/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> flow for a specific time of reaction. The gas-phase constituents are monitored by a proton transfer reactor time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS, Kore Technology) throughout the experiments. At the end of the reaction, the cell is purged with N<sub>2</sub> and aerosol are recovered, extracted and dissolved in 3 mL of acetonitrile in the presence of an internal standard and kept at - 18 °C until subsequent preparation and analysis (see “sample preparation and analysis” section).

### Chamber experiments

Organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide reactions was also studied in more atmospherically relevant conditions in CESAM (French acronym for Experimental Multiphase Atmospheric Simulation Chamber) at LISA. CESAM chamber is designed to allow for research in multiphase atmospheric (photo-)chemistry and has been described in detail elsewhere (**Wang et al., 2011**). Briefly, this facility consists of a cylindrical 4.2 m<sup>3</sup> stainless steel chamber. Both temperature and relative humidity (RH) are measured with HMP234 Vaisala® humidity and temperature transmitter equipped with a capacitive thinfilm polymer sensor Humicap®. The chamber is consists of double walls and is filled with monoethylene glycol/water (60/40, v/v) mixture containing inhibitors in order to regulate the inner temperature during the experiments.

In this study, experiments were performed under dark conditions and at atmospheric pressure. Initial experimental conditions are described in Table 2. Between each experiment, the chamber was cleaned by maintaining a secondary vacuum ( $\sim 8 \times 10^{-4}$  hPa) overnight. The chamber was then filled with synthetic air produced from a mixture of  $\sim 200$  hPa of O<sub>2</sub> (Air Liquide, Alphagaz15 class 1) and  $\sim 800$  hPa of N<sub>2</sub> generated from the evaporation of pressurized liquid nitrogen. Inorganic seed aerosol were introduced into the chamber by atomizing a solution containing the seed aerosol constituents presented in Table 2. Particle size distributions (20-980 nm in diameter) were measured with a TSI 3080 scanning mobility particle sizer (SMPS) and a TSI 3010 condensation particle counter (CPC). After the inorganic seed aerosol were introduced into the chamber, injection of  $\alpha$ -pinene oxide (Sigma-Aldrich, 97 % purity) was performed by introducing a precisely known pressure of the compound ( $\pm 0.1$  mbar) prepared in a bulb of known volume ( $V = 2,90516$  L) from a frozen pure standard solution using a vacuum gas manifold. The bulb content was then immediately flushed with N<sub>2</sub> into the chamber. The concentration of  $\alpha$ -pinene oxide was monitored using a Fourier-transform infrared spectrometer (FTIR) from Bruker™ Tensor 37® GmbH. The total optical path length for the

in-situ FTIR measurement was set to 192 m. In addition to FTIR, the gas-phase composition was also monitored by a PTR-TOF-MS from Kore Technology. Each reaction was studied for 3 hours.

Temporal profiles of organosulfate formation were investigated by collecting filter sampled every 25 min throughout the experiments ( $F_1$ - $F_6$ ). In parallel, organosulfate formation was also characterized by a filter sample collected over the entire time of the experiments ( $F_{tot}$ ). Aerosol sampling was achieved by using 47-mm PTFE filters (Millipore, Fluorope™, 0,2  $\mu$ m FG). Furthermore, before the VOC injection, inorganic seed aerosol were collected during 25 min onto a blank filter. The filter holders were installed downstream of an activated charcoal denuder, which was used to trap reactive gases and reduce positive sampling artefacts. The filter collection was performed at a flow rate of 3 L.min<sup>-1</sup>. The samples were kept at -18°C until LC/ESI-MS and LC/ESI-HR-QTOFMS analysis.

Experiment #	Hydrocarbon	Initial [HC] (ppb)	Seed aerosol	Composition of atomized solution (M)	Acidity conditions	Initial seed particle mass ( $\mu$ g/m <sup>3</sup> )	T (°C)	RH (%)
C1	$\alpha$ -pinene oxide	117	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.03/0.05	Highly acidic aerosol	18.5	294 $\pm$ 1	< 1
C4	$\alpha$ -pinene oxide	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.003/0.005	Highly acidic aerosol	23	293 $\pm$ 1	< 1
C7	$\alpha$ -pinene oxide	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06/0.005	Slightly acidic aerosol	25	294 $\pm$ 1	< 1
C8	$\alpha$ -pinene oxide	132	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.06	No added acidity	19	295 $\pm$ 1	< 1

**Table 2. Summary of chamber experiment initial conditions**

## Sample preparation and analysis

The detailed extraction procedures and the operating conditions of the analytical method have been described previously in the companion article (**Duporté et al., in preparation**) and hence, will only be presented here briefly.

### Sample preparation

Filter samples were extracted in 3 mL of acetonitrile (HPLC Grade, JT Baker) during 15 min of ultrasonic agitation. Then, extracts were filtered by centrifugation using PTFE filters (Ultrafree-MC, PTFE Membrane, 0.22  $\mu$ m) and concentrated to about 50  $\mu$ L under a gentle N<sub>2</sub> stream (99.995 %

purity, Linde Gas SA) at 40 °C. Syringe standard (Octanoïc acid  $^{13}\text{C}$ , Isotec, 99 %) was added to the samples for quantification of the internal standard. This double quantification allows the calculation of internal standard recovery yields and hence to check that internal standards, and therefore organosulfates, are not lost along the analytical workup procedures. Finally, two aliquots were prepared for each sample: one consisted of the dilution of 10  $\mu\text{L}$  of the original extract in 90  $\mu\text{L}$  of milli-Q water, as it corresponds to the eluent initial composition in the chromatographic separation method, the other with the rest of the extract (100 % ACN) to protect against product hydrolysis.

Two complementary off-line techniques were used to study the chemical composition of particles after exposure to VOC. LC/ESI-HR-QTOFMS allowed for the determination of chemical structures of organosulfates formed in the present study, whereas LC/ESI-MS was used to validate extraction procedures and quantify products formed in these experiments.

### Organosulfate analysis

All products were detected as their deprotonated ions (i. e.,  $[\text{M} - \text{H}]^-$ ). Camphor sulfonic acid was used as a surrogate standard for quantification of organosulfates due to the lack of commercially available authentic standards for organosulfates. The use of surrogate standard thus adds uncertainty to the absolute quantification, but can provide reliable information on level variations and time-trends (**Kristensen and Glasius, 2011**). Analyses were carried out only if the conditions required for analysis (absence of contamination in blank samples, sensitivity and response factors within 15 % of the optimized conditions) were fulfilled. Calibration solutions were injected before each analysis sequence and about every 10 samples in order to calculate the internal standard response factors with respect to the syringe standard. Organosulfate functional groups were identified by LC/ESI-HR-QTOFMS from their losses of  $\text{SO}_3^-$  ( $m/z = 79.9574$ ),  $\text{SO}_4^-$  ( $m/z = 95.9523$ ) or  $\text{HSO}_4^-$  ( $m/z = 96.9601$ ).

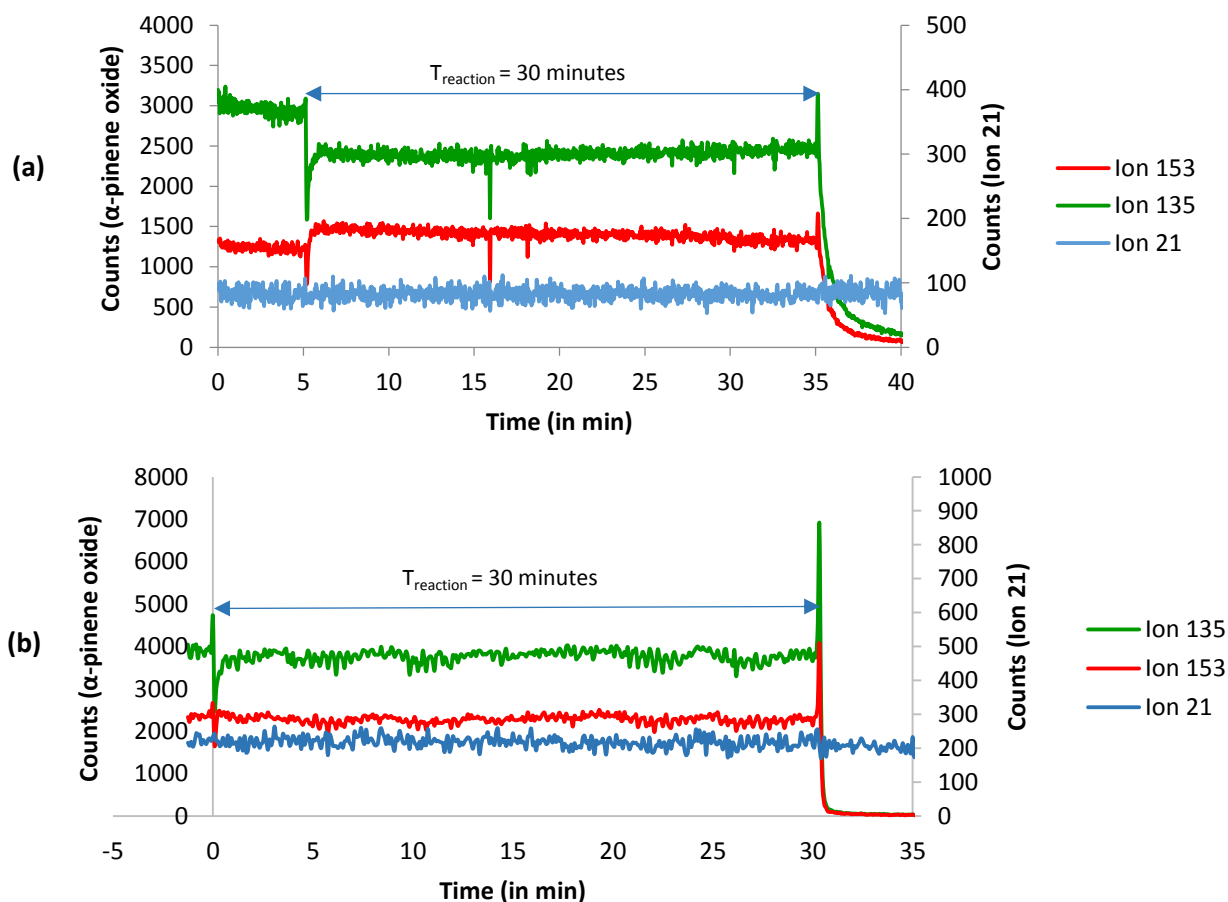
## Results and discussion

### Organosulfate formation from $\alpha$ -pinene oxide – Quasi-static reactor experiments

#### Pseudo-first order conditions

Figure 1 presents the monitoring of ions by PTR-TOF-MS at  $m/z$  153 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}^+$ ), 135 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^+$ ) and 21 ( $\text{H}_3^{21}\text{O}^+$ ) in two experiments ( $t_{\text{reaction}} = 30$  min) performed (a) in highly acidic conditions and (b) in

slightly acidic conditions. As presented in supplementary information (Figure S1),  $m/z$  153 and 135 are characteristic PTR-TOF-MS fragments of  $\alpha$ -pinene oxide. The monitoring of ion  $m/z$  21 allows to check the stability of ionization efficiency. Figure 1 shows that the concentration of  $\alpha$ -pinene oxide was constant along the whole time of reaction, demonstrating that the reaction kinetic order was degenerated for this reactant. Nevertheless, a change in  $(m/z\ 153)/(m/z\ 135)$  ratio could always be observed when highly acidic particles were exposed to gaseous  $\alpha$ -pinene oxide. Isomerization reaction of  $\alpha$ -pinene oxide have been studied under acidic conditions and the formation of campholenic aldehyde was shown to occur using denuder filter sampling and gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC/MS) analysis (Linuma et al., 2009; Linuma et al., 2013). Nevertheless, confirmation of the formation of campholenic aldehyde was not possible from PTR-TOF-MS in this work because the fragments of this compound and  $\alpha$ -pinene oxide appear on the same  $m/z$  values (Figure S1, Linuma et al., 2013). Furthermore, signals originating from different isomers could not be deconvoluted owing to the lack of information about fragmentation pattern of the different potential isomers. Under slightly acidic or neutral conditions, the change in  $(m/z\ 153)/(m/z\ 135)$  ratio was never observed, suggesting that isomerization reactions are catalyzed under acidic conditions.



**Figure 1.** Evolution of  $m/z$  153, 135 and 21 ( $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ ) ions by PTR-TOF-MS during experiments between  $\alpha$ -pinene oxide (3.30 ppm) and ammonium sulfate particles under highly acidic conditions (a) and under slightly acidic conditions (b)

### Formation yields

Overall, 132 experiments were performed in the present work in order to study the heterogeneous organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxide under three acidic conditions, different  $\alpha$ -pinene oxide concentration levels and with time of reaction ranging from 0 to 400 min. As shown in companion article, more than 15 organosulfate products, including organosulfate dimers (DiOS) and trimers (TriOS) were formed from  $\alpha$ -pinene oxide in highly acidic conditions. Table 3 summarizes the mass of organosulfates detected in these experiments.

	Highly acidic condition (HA) <sup>a</sup> (in ng)	Slightly acidic condition (SA) <sup>b</sup> (in ng)	No added acidity (NA) <sup>c</sup> (in ng)
OS 231	0 - 1700	-	-
OS 249 (1)	0 – 50 480	0 - 740	0 - 605
OS 249 (2)	0 – 64 150	0 – 1 430	0 - 570
Σ DiOS 401	0 – 26 660	0 – 200	0 – 60
Σ DiOS 481	0 – 19 410	0 - 20	0 - 5

<sup>a</sup> Reaction time: 0 – 400 min<sup>b</sup> Reaction time: 0 – 90 min<sup>c</sup> Reaction time: 0 – 60 min

**Table 3. Quantification of organosulfate in quasi-static reactor experiments from  $\alpha$ -pinene oxide (3.3 ppm) using camphor sulfonic acid as surrogate standard**

Under highly acidic conditions, abundant amounts of organosulfates were found in the samples, and more than 100  $\mu\text{g}$  of the two main  $m/z$  249 organosulfates (OS 249 (1) and OS 249 (2)), already observed in previous laboratory studies (Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009; Lal et al., 2012; Bleier and Elrod, 2013) and in ambient aerosols (Surratt et al., 2008; Kristensen and Glasius, 2011; Iinuma et al., 2013; Ma et al., 2014), were measured after 400 min of reaction. Even if, no absolute quantification was possible for the higher MW organosulfates owing lack of suitable standards, their intensities imply that they could contribute significantly to SOA from monoterpene oxidation under highly acidic conditions. The formation of OS 249 (1) and OS 249 (2) as well as some organosulfate dimers were also observed under “slightly acidic” and “no added acidity” conditions. Indeed, some  $m/z$  401 DiOS and  $m/z$  481 DiOS were detected (Table S1), indicating that oligomerisation processes do not require strong acidity. Dehydration products of  $m/z$  249 (MW 232) and of  $m/z$  401 (MW 384) were observed only under highly acidic conditions, indicating the key role of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  on the dehydration of organosulfates and the formation of olefins in the atmosphere. Moreover, no organosulfate trimer was observed in slightly acidic or neutral conditions. Table S1 presents molecular structures proposed for the products identified in  $\alpha$ -pinene oxide experiments, performed under different particle acidities and RH conditions (see companion article).

The total organosulfate mass formed under highly acidic conditions was two orders of magnitude more abundant than those obtained under slightly acidic or neutral conditions. This emphasizes the key role of  $\text{H}^+$  ions in organosulfate formation in the atmosphere. Nevertheless, organosulfate formation did occur with non-acidified ammonium sulfate aerosol ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.06M) showing that  $\text{NH}_4^+$  is sufficient to allow ring-opening of epoxide, in agreement with what was reported very recently by Nguyen et al. (2014).

OS 249 (1) and OS 249 (2) are the two main products present at approximatively the same concentrations under highly acidic conditions, contrary to previous observations in chamber

experiments by Iinuma et al. (2009), where OS 249 (2) was the main organosulfate. In their study, the authors suggested that the dominance of the secondary carbon substituted organosulfate indicates that sulfation reactions compete with isomerization reactions leading to campholenic aldehyde and hence to a third  $m/z$  249 organosulfate (Figure S2). In our case, under highly acidic conditions, as discussed previously considering the gas-phase monitoring by PTR-TOF-MS, campholenic aldehyde was probably formed in quasi-static reactor experiments (see “Pseudo-first order conditions” section). However, the continuous renewal of the gas phase in the reactor cell may limit the occurrence of the formation of a third  $m/z$  249 organosulfate (campholenol hydrogen sulfate) by preventing from campholenic aldehyde accumulation in the flow reactor cell. Indeed, organosulfate from campholenic aldehyde was not detected in quasi-static reactor experiments.

### Temporal profiles of organosulfate formation

Organosulfate temporal profiles were obtained by determining organosulfate concentrations in the particulate phase, for various times of reaction with  $\alpha$ -pinene oxide. These profiles were found to strongly depend on the particle acidity.

#### “Highly acidic” conditions

37 experiments and 8 experiments were performed with 3.3 ppm and 1.0 ppm of  $\alpha$ -pinene oxide, respectively, in order to understand the kinetics of organosulfate formation. Figure 2a and 2b present temporal variations of OS 249 (1) and OS 249 (2). Under highly acidic conditions, OS 249 (1) and OS 249 (2) concentrations increase linearly with reaction time. Thus, the experimental data points were fitted by a linear regression ( $r^2 = 0.99$ ) showing that the reaction rate was constant over the time of the reaction, due to order degeneration particulate reactants. Therefore, these experimental conditions represent a borderline case because the amount of both available sulfate on the particles and  $\alpha$ -pinene oxide in the gaseous phase are present in excess. The rate determining step of the formation of OS 249 (1) and OS 249 (2) is presented in Figure S2, and corresponds to the formation of the protonated epoxide. Thus, a simple kinetic equation can be proposed as the following reaction:

$$v = k[APO][H^+] = \frac{d[OS]}{dt} \quad (1)$$

In this borderline case, the order of reaction was degenerated for all of reactants. Thus, the equation (1) can be simplified:

$$\frac{d[OS]}{dt} = k_{app} \quad (2)$$

$$[OS] = k_{app} \times t \quad (3)$$

For OS 249 (1), the reproducibility of the 7 series of experiments performed with 3.3 ppm of  $\alpha$ -pinene oxide was not as good as for OS 249 (2), despite the great care taken along the experimental procedure. This variability observed for OS 249 (1) was much lower when fitting the data points from experiments performed on the same day as can be seen in Figure 2a with daily linear fit slopes ranging from 0.13 to 0.39. Furthermore, it can be noticed that for both OS 249 (1) and OS 249 (2) the ratio between the slopes obtained for the two  $\alpha$ -pinene oxide concentrations are equal to 3.0 and corresponds approximatively to the ratio between the two  $\alpha$ -pinene oxide concentrations. This highlights that the rate of the reaction may depend linearly on  $\alpha$ -pinene oxide concentration, as expected from the above kinetic equation (1). Although aerosol were thoroughly dried prior to reaction and experiments were carried out under dry conditions in the quasi-static reactor, it cannot be excluded that, due to the high hygroscopicity of sulfuric acid, traces of water had interacted with the particles during exposure to ambient humidity in the laboratory when handling the filter sample.

The temporal profiles of m/z 401 and m/z 481 organosulfate dimers are shown in Figure 2c and 2d. First, the oligomerization processes are found to occur as from the first minutes since organosulfate dimers are formed in the samples of the shortest reaction time (2 minutes). Moreover, the concentration of the sum of m/z 401 organosulfate dimers is highly correlated to that of OS 249 (1). In the proposed mechanism (see companion article and Figure S2), the major m/z 401 organosulfate (TR 21.3 min) is assumed to be formed via the addition of OS 249 (2) on a tertiary carbocation intermediate, formed from the protonation of  $\alpha$ -pinene oxide and also directly involved in the formation of OS 249 (1). This tertiary carbocation intermediate is assumed to be highly sensitive to the presence of water. Therefore, the high correlation between concentrations of OS 249 (1) and the sum of m/z 401 dimers firmly supports the proposed mechanism. Interestingly, m/z 481 DiOS were formed in approximatively the same concentrations in experiments performed with 1.0 ppm and 3.3 ppm of  $\alpha$ -pinene oxide, suggesting that  $\alpha$ -pinene oxide concentration is not involved in the formation mechanism of these dimers and hence that m/z 481 is formed from attack of  $\text{HSO}_4^-$  on m/z 401 organosulfates rather than  $\alpha$ -pinene oxide on m/z 329 disulfate product (not detected in the present work).



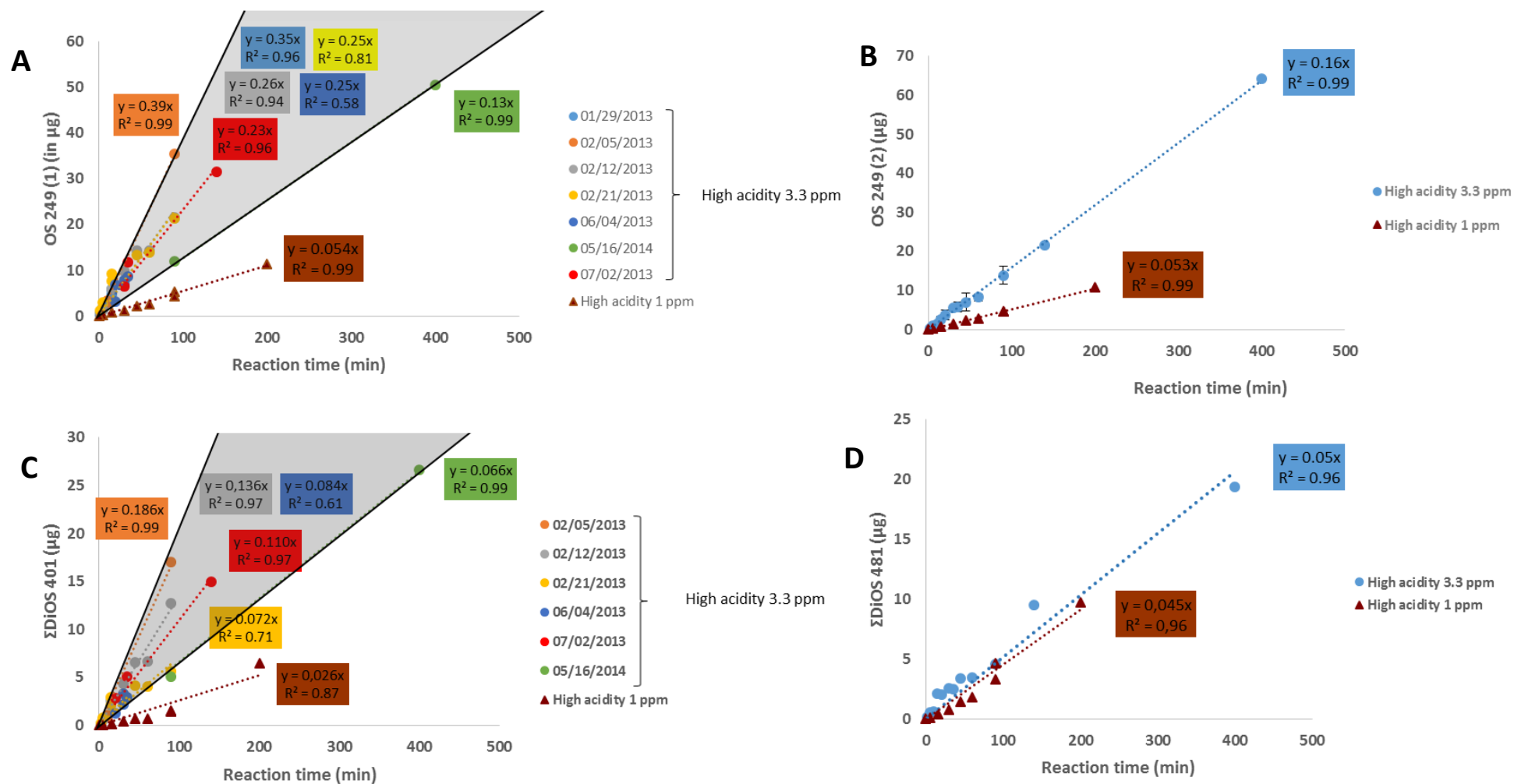


Figure 2. Temporal profiles of m/z 249 (1) organosulfate (A), m/z 249 (2) organosulfate (B), m/z 401 organosulfates (C) and m/z 481 organosulfates (D) - The shaded triangle represents the maximum and minimum slopes of linear fits of data points from experiments performed with  $\alpha$ -pinene oxide concentration of 3.3 ppm

“Slightly acidic” and “no added acidity” conditions

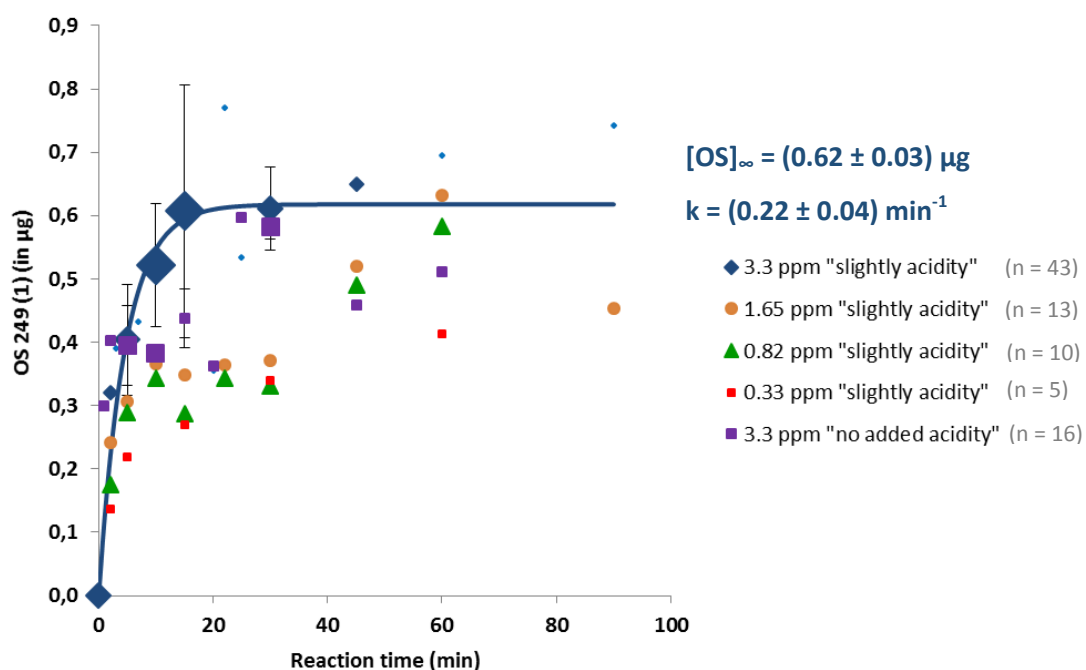
71 experiments were performed at different concentrations of  $\alpha$ -pinene oxide: 3.30 ppm ( $n = 43$ ), 1.65 ppm ( $n = 13$ ), 0.82 ppm ( $n = 10$ ) and 0.33 ppm ( $n = 5$ ) to understand organosulfate formation kinetics under slightly acidic conditions. Moreover, 16 experiments were also carried out in this work with 3.3 ppm of  $\alpha$ -pinene oxide in the presence of non-acidified sulfate ammonium aerosol. The amount of organosulfates formed in the presence of non-acidified ammonium sulfate aerosol was much lower than the one measured under highly acidic conditions, demonstrating the key role of acidity on organosulfate formation in atmosphere, in agreement with previous studies (**Surratt et al., 2008; Iinuma et al., 2009; Lal et al., 2012**). High variability of DiOS temporal profiles was observed due to levels near detection limit. These temporal profiles are therefore not presented. Figure 3 summarizes temporal profiles of OS 249 (1) obtained in “slightly acidic” and “no added acidity” conditions. The size of the data points represents the number of experiments ( $n = 1$  to 11) performed for one reaction time. The experiments performed with 3.3 ppm of  $\alpha$ -pinene oxide show that the formation of OS is limited under low acidity conditions with a plateau reached as from 15-20 minutes. The value of the plateau represents the maximum concentration of OS formed in our experimental conditions.

In a first approach, the limitation of the reaction could be attributed to the amount of protons available on the aerosol. A simple kinetics model was proposed for the formation of OS 249 (1) and data points were fitted using a pseudo order exponential function, defined as follows:

$$[\text{OS}] = [\text{OS}]_{\infty} \times (1 - e^{-k't}) \quad (4)$$

where  $[\text{OS}]$  is the organosulfate concentration on the particle,  $[\text{OS}]_{\infty}$  the maximum organosulfate concentration and  $k'$  the pseudo-first order rate constant. The fit parameter values are provided on Figure 3. However, the experiments performed with lower VOC concentrations could not be fitted using the same fit parameter values, either because of the experimental variability or because the kinetic model is not appropriate. As a matter of fact, the plateau could be due to an equilibrium between organosulfate formation and reverse reaction or dimer formation. At this stage, rate constants for elementary reactions are not provided of this mechanism. To gain further insights into organosulfate formation kinetics, it would require complementary experiments to be performed using a whole range of particle acidities and longer reaction times. It would also be worthwhile to conduct a simulation study to better understand this not so simple reaction mechanism. To the best of our knowledge, it is the first time that such time evolution as a function of particle is reported.

Under slightly acidic conditions, OS 249 (2) mass reach up to 1.4  $\mu\text{g}$  which is higher than OS 249 (1) maximum concentration. However, the temporal profiles of OS 249 (2) showed a high variability, even within the same day of experiment, preventing any relevant fitting of the data and the cause of this variability could not be identified. Nevertheless, it was interesting to note that for these series of experiments where OS 249 (1) appeared to be less variable than under highly acidic conditions, OS 249 (2) and the sum of DiOS 401 concentrations were correlated. This confirms that OS 249 (2) is involved in the formation pathway of the main diOS 401 (RT 21.3 min).



**Figure 3. Temporal profiles of OS 249 (1) in slightly acidic conditions and in the presence of sulfate ammonium particles - The size of data represents the number of experiments**

Finally, the time profiles of organosulfate formation in "slightly acidic" or "no-added acidity" conditions were very similar, probably because of the already low concentration of sulfuric acid in the "slightly acidic conditions". This confirms that in both conditions, the protonation of  $\alpha$ -pinene oxide to form the first intermediate occurs via the reaction with  $\text{NH}_4^+$ .

In complement to these experiments in quasi-static reactor, experiments were performed in atmospheric simulation chamber.

## Organosulfate formation from $\alpha$ -pinene oxide – chamber experiments

### Gaseous phase

As mentioned previously, gas-phase constituents were monitored during the reactions by PTR-TOF-MS and FTIR spectroscopy. A decrease of about 10 at 50 % of  $\alpha$ -pinene oxide concentration in 60 minutes was measured in CESAM chamber, with or without particles, and was attributed to isomerization processes. Indeed, PTR-TOF-MS data measurements monitored a decrease of  $m/z$  135 fragment as well as a stabilization or even a small increase of  $m/z$  153 fragment. Thus, formation of campholenic aldehyde or other isomerization products of  $\alpha$ -pinene oxide were assumed to occur in CESAM. Previous studies have observed isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts (**Stekrova et al., 2014**) and CESAM stainless steel wall might play a role in this particular reaction. It would be worthwhile to perform similar experiments in Teflon chamber to confirm the role of CESAM walls in  $\alpha$ -pinene oxide decrease. Moreover,  $\alpha$ -pinene oxide was found to be stable in CESAM chamber under humid conditions (RH = 20 % and RH = 50 %), highlighting that the  $\alpha$ -pinene oxide loss was influenced by the presence of condensable species such as water. Experiments with cyclohexene oxide (**Sigma Aldrich, 98 %**) showed that this compound was stable in CESAM chamber, demonstrating that  $\alpha$ -pinene oxide loss was specific to this molecule.

The quantity of  $\alpha$ -pinene oxide which has reacted on the particles can be roughly inferred from the total organosulfate quantity formed in the chamber. From this calculation and the measurements of  $\alpha$ -pinene oxide concentration, it can be estimated that about 0.05 % of the initial gaseous  $\alpha$ -pinene oxide has reacted on the particles. It was thus considered that regardless of the wall loss, gaseous  $\alpha$ -pinene oxide was present in a large excess during the experiments in CESAM chamber.

### Organosulfate formation yields

Figure 4 summarizes organosulfate concentrations (in  $\text{ng.m}^{-3}$ ) in the aerosol phase obtained in atmospheric simulation chamber experiments of  $\alpha$ -pinene oxide uptake. No detectable increase of particle mass was observed for these experiments with an initial seed aerosol mass of about  $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ , regardless of the aerosol acidity conditions. These results are consistent with the total mass of organosulfates formed in the chamber (Figure 4). Indeed, under highly acidic conditions, less than  $1 \mu\text{g.m}^{-3}$  of organosulfates in total were formed during the 180 minutes of experiments which is not detectable by SMPS measurements. This is consistent with what was reported already for reactive

uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds under dry conditions (Nguyen et al., 2014).

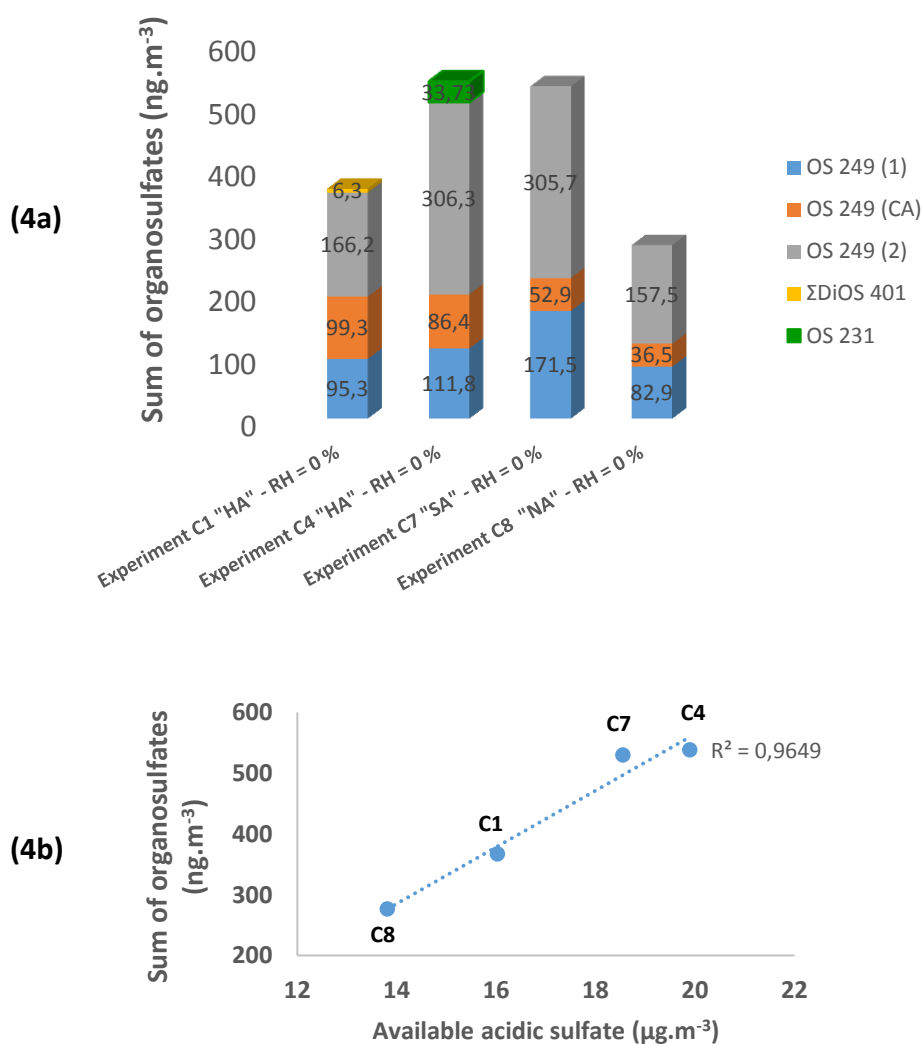


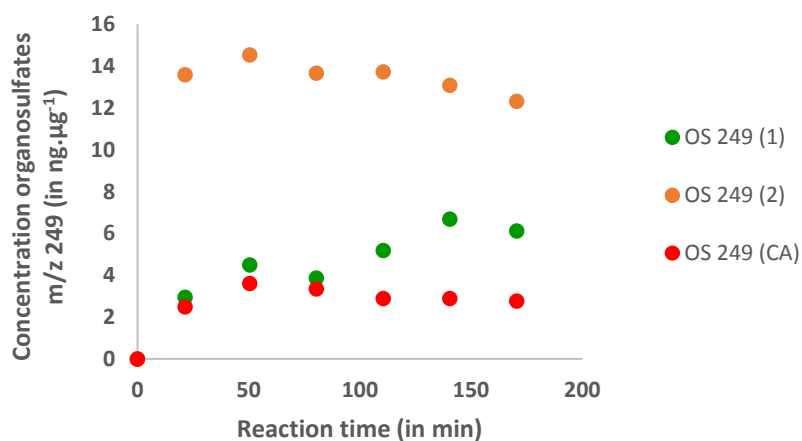
Figure 4. Organosulfate mass concentrations as function of the available acidic sulfate concentration in the particles phase for  $\alpha$ -pinene oxide experiments in CESAM chamber

Interestingly, we can note that organosulfate concentrations are of the same order of magnitude in all dry experiments (Figure 4a) independent of the presence of acidified sulfate aerosol, contrary to the results obtained by quasi-static reactor experiments or by previous works (Surratt et al., 2007; Surratt et al., 2010). As previously shown in monoterpene oxide reactive uptake in chamber experiments (Iinuma et al., 2009) and in reactions of atmospherically relevant epoxides in bulk solution experiments (Minerath et al., 2009), formation yields of organosulfates were shown to depend on the available sulfate concentration. Indeed, Figure 4b highlights the linear dependency of the total organosulfate concentration with the sulfate particulate concentration.

It is also worth noting that the concentration of OS 249 (CA) from campholenic aldehyde increases with increasing particle acidity. Indeed as reported in Figure 4a, under highly acidic conditions, the concentration of this organosulfate ( $99.3 \text{ ng.m}^{-3}$  for C1 and  $86.4 \text{ ng.m}^{-3}$  for C4) is more important than under slightly acidic conditions ( $52.9 \text{ ng.m}^{-3}$  for C7) or non-acidified sulfate conditions ( $36.5 \text{ ng.m}^{-3}$ ), demonstrating that isomerization reaction of  $\alpha$ -pinene oxide is favored in acidic conditions. Moreover, the ratio OS 249 (1)/OS 249 (CA) decreases with increasing acidity (HA: 1.0 (C1) and 0.8 (C4); SA: 0.3 (1); NA: 0.4), as proposed in the formation mechanism (Figure S2), highlighting the competition between isomerization and  $\text{HSO}_4^-$  attack on the tertiary carbocation intermediate.

### Temporal profiles of organosulfate formation

Figure 5 presents temporal profiles of organosulfates formed during experiment C8 with ammonium sulfate particles ( $0.06 \text{ M}$ ). It is worth noting that organosulfates were formed rapidly in the first minutes to reach a threshold value as from the second sample. Organosulfate concentrations were rather stable in our experimental conditions except for OS 249 (1), which slightly increased after 30 minutes. Temporal variations were similar for the other experiments, showing no effects of acidity on the dynamic of organosulfate formation under these experimental conditions.



**Figure 5. Temporal variations of OS 249 (1), OS 249 (2) and OS 249 (CA) in neutral conditions (experiment C8) in CESAM chamber**

As discussed previously,  $\alpha$ -pinene oxide was present in excess in CESAM chamber experiments. The temporal profiles of organosulfate formation with almost no change in the particle composition highlight that the reaction is limited either by the proton or by the sulfate concentrations. This is

corroborated by some of the results presented in the companion article, where higher organosulfate concentrations ( $> 13 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) were measured in experiment C5 performed with higher particle concentration ( $> 200 \mu\text{g.m}^{-3}$ ).

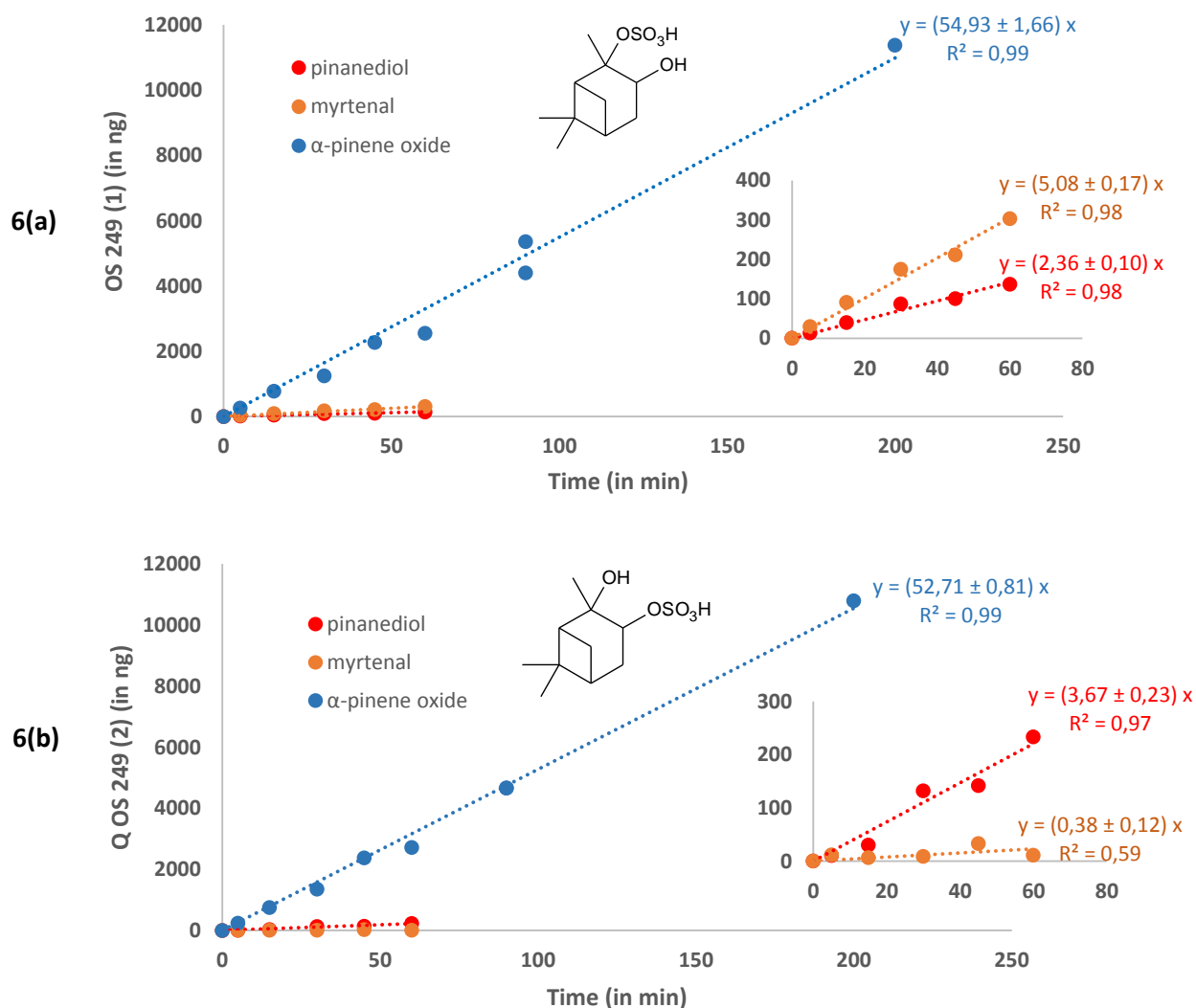
### Organosulfate formation from the other precursors - comparison of temporal variations

As showed in companion article, OS 249 (1) and OS 249 (2) were formed in the reaction of acidified ammonium sulfate aerosol with  $\alpha$ -pinene oxide, pinanediol and myrtenal. Organosulfates  $m/z$  233 were detected and identified, for the first time, from the reaction of isopinocampheol and  $\alpha$ -pinene experiments. To the best of our knowledge, these organosulfates have never been observed in ambient conditions. Thus, temporal variations of these organosulfates were studied to compare organosulfate formation kinetics from these 5 different precursors. Temporal profiles are presented and discussed, first, for highly acidic conditions. Then, the effect of particle acidity on organosulfate formation is presented.

#### Organosulfates $m/z$ 249

Figure 6 presents temporal variations of OS 249 (1) and OS 249 (2) formed from experiments between highly acidic particles and  $\alpha$ -pinene oxide, pinanediol or myrtenal ( $[\text{VOC}] = 1,0 \text{ ppm}$ ). Similarly to what was observed for  $\alpha$ -pinene oxide reaction, the data points from experiments with pinanediol and myrtenal could be nicely fitted with a linear regression.

Although this temporal profiles provide only preliminary information on organosulfate formation kinetics, it is still relevant to compare the slopes of the linear fits as a first approach to organosulfate formation reaction rates. The apparent rate coefficient  $k_{\text{app}}(\alpha\text{-pinene oxide})$  is respectively 11 and 23 times higher than  $k_{\text{app}}(\text{myrtenal})$  and  $k_{\text{app}}(\text{pinanediol})$  for OS 249 (1). Similarly,  $k_{\text{app}}(\alpha\text{-pinene oxide})$  is 14 times higher than  $k_{\text{app}}(\text{pinanediol})$  for OS 249 (2). The formation of OS 249 (2) was very limited for myrtenal with respect to OS 249 (1). These results confirm that  $\alpha$ -pinene oxide is a much more efficient precursor than the other tested molecules, to form organosulfates via heterogeneous gas-particle reactions, in agreement with previous studies in bulk solution (Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009; Gaston et al., 2014).



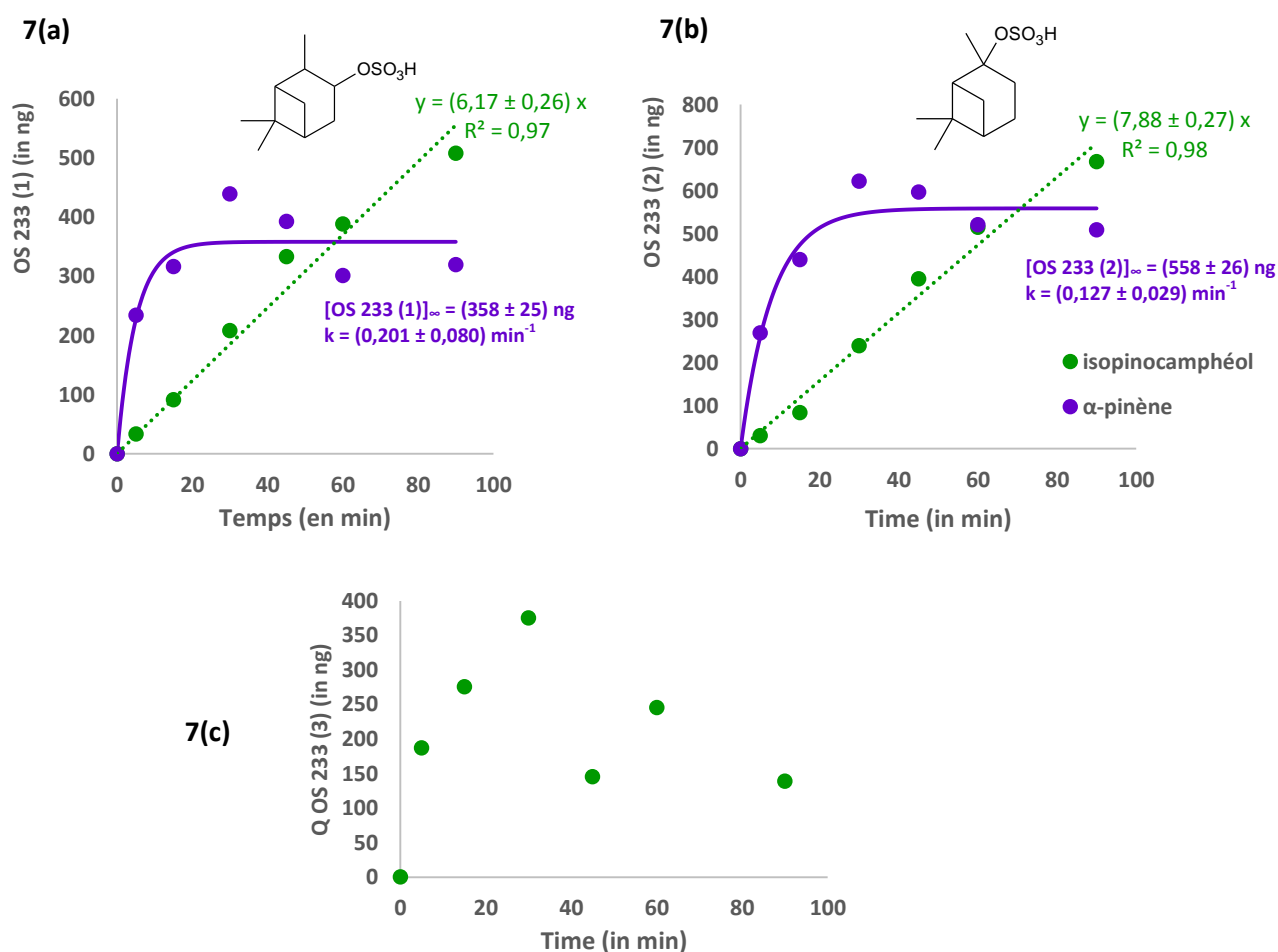
**Figure 6. Temporal variations of OS 249 (1) (6a) and OS 249 (2) (6b) from reactions between acidified ammonium sulfate particles  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.03/0.05 M) and  $\alpha$ -pinene oxide, myrtenal or pinanediol (1.0 ppm)**

### Organosulfates m/z 233

Figure 7 presents temporal variations for m/z 233 organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene and isopinocampheol reactions under highly acidic conditions. Contrary to m/z 249 organosulfates, the kinetics of OS 233 (1) and OS 233 (2) were very different depending on the precursor. Indeed, experimental data points from isopinocampheol experiments could be fitted using linear regression. The values of  $k_{\text{app}}$  are of the same order of magnitude than  $k_{\text{app}}(\text{pinanediol})$  or  $k_{\text{app}}(\text{myrtenal})$  for both organosulfates. However, this was not the case for the reaction with  $\alpha$ -pinene, where a plateau was reached for both OS 233 after about 15 min. This plateau could not be explained by a limitation of the particulate reactants since the same particles in the same conditions were shown to react further and form more OS 233 with other precursors (e. g. isopinocampheol).



Again, although this is probably a too simple approach, which needs to be refined by complementary experiments, the data points were fitted using a first exponential function to provide some first quantitative insight into these reactions. These results here highlight two different formation behaviours, in agreement with the proposed mechanism (see companion article). The sulfation of  $\alpha$ -pinene occurs via the addition of sulfate on the C-C double bond whereas the sulfation of isopinocampheol occurs via the nucleophilic substitution of the hydroxyl functional group by the bisulfate anion. Therefore, in the first case the initial step is the addition of a proton on the C-C double bond whereas it is a nucleophilic attack of the leaving group for isopinocampheol. Finally, temporal variations of OS 233 (3) from isopinocampheol is proposed in Figure 7c. This compound was formed in the first minutes and seemed to decrease afterwards but no clear trend was evidenced in its formation. Since this compound was not positively identified, no formation pathway could be proposed. Hence, it is difficult to get further insights into its time evolution.



**Figure 7. Temporal variations of OS 233 (1) (7a), OS 233 (2) (7b) and OS 233 (3) (7c) from experiments between acidic sulfated particles ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.03/0.05 M) and  $\alpha$ -pinene or isopinocampheol**

### Effect of particle acidity

As presented in Table 1, organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene, isopinocampheol, myrtenal and pinanediol were studied under two acidity conditions. Table 4 presents the amount of organosulfates formed during reactions between a selected VOC ([VOC] = 1.00 ppm) and highly or slightly acidified ammonium sulfate aerosol after 30 minutes of reaction. With the exception of myrtenal experiments where no clear effect of acidity was observed, a strong effect of the acidity was highlighted for the 3 other precursors. In agreement with experiments carried out with  $\alpha$ -pinene oxide in quasi-static reactor, the amount of organosulfates was much more important in highly acidic conditions than in slightly acidic conditions.

VOCs	Acidic conditions	OS 233 (1)	OS 233 (2)	OS 233 (3)	OS 249 (1)	OS 249 (2)	Sum of organosulfates
$\alpha$ -pinene	HA	439	622	-	-	-	1061
$\alpha$ -pinene	SA	-	-	-	81	8	89
Isopinocampheol	HA	208	239	375	-	-	822
Isopinocampheol	SA	-	-	23	-	-	23
Pinanediol	HA	-	-	-	87	132	219
Pinanediol	SA	-	-	-	4	19	23
Myrtenal	HA	-	-	-	175	9	184
Myrtenal	SA	-	-	-	57	65	122

**Table 4. Mass (ng) of organosulfates detected after 30 minutes of reaction (VOC concentration = 1.00 ppm)**  
**HA: highly acidic conditions, SA: Slightly acidic conditions**

In addition to the impact on organosulfate formation yields, impact on mechanistic pathways was also observed in the present work for the three following VOCs:  $\alpha$ -pinene, isopinocampheol and myrtenal. OS 233 (1) and OS 233 (2) formed from the reactions of isopinocampheol and  $\alpha$ -pinene, were not observed under slightly acidic conditions and seem to be formed only under highly acidic conditions. Therefore, it would be worthwhile studying and confirming their formation in more atmospherically relevant conditions, as well as looking for these compounds in field studies where highly acidic aerosols (pH < 1) have been reported (Meng et al., 1995; Kerminene et al., 2001; Pathak et al., 2004; Guo et al., 2014). For isopinocampheol experiments, OS 233 (3) was the only organosulfate formed under slightly acidic conditions and it was formed in low concentration. Thus,

it can be concluded that organosulfate formation from alcohol does not require strong acidity. For  $\alpha$ -pinene experiments, more surprisingly OS 249 (1) and OS 249 (2) were formed in slightly acidic conditions. No trace of contamination in the gas phase could be detected by PTR-TOF-MS and these two organosulfates were not present in blank samples. Thus, in absence of oxidant, it is difficult to explain the formation of these organosulfate from  $\alpha$ -pinene and further experiments are needed to explain these results. For myrtenal experiments, the same organosulfates were detected under highly or slightly acidic conditions. Nevertheless, the proportion of these two organosulfates were different according to acidity of inorganic aerosol. Under highly acidic conditions, OS 249 (1) represents more than 90 % of both organosulfates whereas under slightly acidic conditions OS 249 (1) was formed in the same proportion as OS 249 (2) in all samples. The initial step of OS 249 (1) formation pathways may thus involve a protonation.

## Conclusion

This study represents an extensive laboratory investigation of the organosulfate formation from oxidation products of  $\alpha$ -pinene or proxies with ammonium sulfate model aerosol. Temporal variations of organosulfate concentrations, for the reactions of  $\alpha$ -pinene,  $\alpha$ -pinene oxide, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal, were presented for the first time and discussed. The organosulfate formation kinetics was different depending on the VOC and the aerosol acidity. For all precursors, except for  $\alpha$ -pinene under highly acidic conditions, organosulfate formation was found to be linear with reaction time, showing that reactants were present in large excess. For  $\alpha$ -pinene, organosulfate concentration reached a plateau, indicating that the reaction was limited as an equilibrium has been reached. Thus, in controlled and repeatable conditions, this work highlighted that formation rates were at least one order of magnitude higher for  $\alpha$ -pinene oxide reaction than for the reactions of the 4 other precursors. These results are in agreement with previous studies in bulk solution (**Minerath and Elrod, 2009; Minerath et al., 2009**). In the presence of slightly acidic or non-acidified ammonium sulfate aerosol, the amounts of organosulfates were much lower than those under highly acidic conditions. Experiments performed for  $\alpha$ -pinene oxide, under these conditions, show that the formation of organosulfates is limited and reaches a plateau. Probably, the reaction is limited by the amount of available reactants on the particles or due to an equilibrium between organosulfate formation and reverse reaction or dimer formation. To gain further insights into organosulfate formation kinetics, it will be required to perform complementary experiments using a whole range of aerosol acidities.

Thus, in the present study,  $\alpha$ -pinene oxide is identified as the most efficient precursor of  $\alpha$ -pinene derived organosulfates observed in field studies (**linuma et al., 2009; Surratt et al., 2008; Kristensen and Glasius, 2011; Ma et al., 2014**). The amount of organosulfates formed in quasi-static reactor experiments was found to increase notably with higher aerosol acidity. It was also found that the mass concentrations of organosulfates depend on the available sulfate in the aerosol phase in chamber experiments, in agreement with previous studies for the reaction of  $\beta$ -pinene oxide (**linuma et al., 2009**) and the reaction of IEPOX (**Gaston et al., 2014**). The formation of organosulfate dimers and organosulfates trimers under highly acidic conditions could contribute to SOA growth in the atmosphere. Highly acidic aerosols with pH values below 1 have been reported in field studies concomitantly to BVOC sources (**Meng et al., 1995; Kerminen et al., 2011; Pathak et al., 2004**), demonstrating the potential occurrence of these oligomerisation processes in ambient conditions. Moreover, the formation of these compounds in reactor experiments in all acidity conditions suggests that the formation of these high molecular weight organosulfates does not require such strong acidity.

Organosulfate formation was also observed in slightly acidic conditions from  $\alpha$ -pinene oxide,  $\alpha$ -pinene, isopinocampheol, pinanediol and myrtenal experiments. Effects of particle acidity on organosulfate yields and chemical pathways were observed. Future work is required to study organosulfate formation from these precursors in ambient conditions.

## Acknowledgments

The authors wish to thank the CNRS (INSU LEFE CHAT), the Aquitaine Region and the University of Bordeaux for financial support.

## References

- Altieri K. E., Turpin B. J. and Seitzinger S. P. (2009). *Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 2533-2542.
- Bleier D. B. and Elrod M. (2013). *Kinetics and thermodynamics of atmospherically relevant aqueous phase reactions of  $\alpha$ -pinene oxide*. *Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 4223-4232.
- Drozd G. T., Woo J. L. and McNeill V. F. (2013). *Self-limited uptake of  $\alpha$ -pinene oxide to acidic aerosol: the effects of liquid-liquid phase separation and implications for the formation of secondary organic aerosol and organosulfates from epoxides*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 8255-8263.
- Duporté G., Flaud P.-M., Geneste E., Augagneur S., Pangui E., Lamkaddam H., Gratien A., Doussin J.-F., Budzinski H., Villenave E. and Perraudin E. (in preparation). *Experimental study on the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxidation. Part I: product identification, mechanism and effects of relative humidity*. *To be submitted to Environmental Science and Technology*.
- Gaston C. J., Riedel T. P., Zhang Z., Gold A., Surratt J. D., Thornton J. A. (2014). *Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiols to submicron aerosol particles*. *Environmental Science and Technology*, **48**, 11178-11186.
- Gómez-González Y., Surratt J. D., Cuyckens F., Szmigielski R., Vermeylen R., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Blockhuys F., Alsenoy C. V., Maenhaut W. and Claeys M. (2008). *Characterization of organosulfate from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-)electrospray ionization mass spectrometry*. *Journal of Mass Spectrometry*, **43**, 371-382.
- Guo H., Xu L., Bougiatioti A., Cerully K. M., Capps S. L., Hite J. R., Carlton A. G., Lee S.-H., Bergin M. H., Ng N. L., Nenes A. and Weber R. J. (2014). *Particle water and pH in the southeastern United States*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **14**, 27143-27193.
- Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M. E., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R. and Wildt J. (2009). *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 5155-5236.
- Hansen A. M. K., Kristensen K., Nguyen Q. T., Zare A., Cozzi F., Nojgaard J. K., Skov H., Brandt J., Christensen J. H., Ström J., Tunved P., Krejci R. and Glasius M. (2014). *Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **14**, 4745-4785.
- Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y., and Prather K. A. (2011a). *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 1: single particle atmospheric observations in Atlanta*. *Environmental Science and Technology*, **45**, 5105-5111.

**Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y. and Prather K. A. (2011b).** *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 2: temporal variability and formation mechanisms.* Environmental Science and Technology, **45**, 8648-8655.

**Iinuma Y., Müller C., Berndt T., Böge O., Claeys M. and Herrmann H. (2007).** *Evidence for the existence of organosulfates from  $\beta$ -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol.* Environmental Science Technology, **41**, 6678-6683.

**Iinuma Y., Böge O., Kahnt A. and Herrmann H. (2009).** *Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides.* Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 7985-7997.

**Iinuma Y., Kahnt A., Mutzel A., Böge O. and Hermann H. (2013).** *Ozone-driven secondary organic aerosol production chain.* Environmental Science and Technology, **47**, 3639-3647.

**Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC).** *Climate change 2013. The physical science basis,* Cambridge University.

**Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Eryens B., Nenes A., Nielson C. J., Swietlicki E., Putaud J. P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G. and Wilson J. (2005).** *Organic aerosol and global climate modeling: a review.* Atmospheric Chemistry and Physics, **5**, 1053-1123.

**Kerminen V. M., Hillamo R., Teinilä K., Pakkenen T., Allegrini I. and Sparapani R. (2001).** *Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: Implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols.* Atmospheric Environment, 2001, **35**, 5255-5265.

**Kristensen K. and Glasius M. (2011).** *Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring.* Atmospheric Environment, **45**, 4546-4556.

**Lal V., Khalizov A. F., Lin Y., Galvan M. D., Connell B. T. and Zhang R. (2012).** *Heterogeneous reactions of epoxides in acidic media.* Journal of Physical Chemistry A, **116**, 6078-6090.

**Liggio J., Li S. M. and McLaren R. (2005).** *Reactive uptake of glyoxal by particulate matter.* Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, **110**, 1-13.

**Liggio J. and Li S.-M. (2006).** *Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols.* Geophysical Research Letters, **33**, L13808.

**Lin Y.-H., Zhang Z., Docherty K. S., Zhang H., Budisulistiorini S. H., Rubitschun C. L., Shaw S. L., Knipping E. M., Edgerton E. S., Kleindienst T. E., Gold A. and Surratt J. D. (2012).** *Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds.* Environmental Science and Technology, **46**, 250-258.

**Ma Y., Xu Xi., Song W., Geng F. and Wang L. (2014).** *Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China.* Atmospheric Environment, **85**, 152-160.

**Meng Z. Y., Seinfeld J. H., Saxena P. and Kim Y. P. (1995).** *Contribution of water to particulate mass in south coast air basin.* Aerosol Science and Technology, **22**, 111-123.

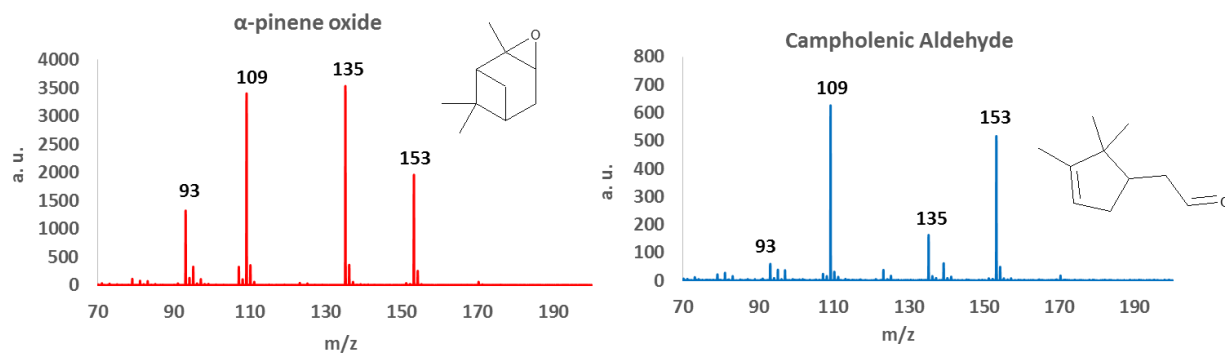
- Minerath E. C., Casale M. T. and Elrod M. J. (2008).** *Kinetics feasibility study of alcohol sulfate esterification reactions in tropospheric aerosols.* Environmental Science and Technology, **42**, 4410-4415.
- Minerath E. C. and Elrod M. J. (2009).** *Assessing the potential for diol and hydroxy sulfate ester formation from the reactions of epoxides in tropospheric aerosols.* Environmental Science and Technology, **43**, 1386-1392.
- Minerath E. C., Schultz M. P., and Elrod M. J. (2009).** *Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions.* Environmental Science and Technology, **43**, 8133-8139.
- Nguyen T. B., Coggon M. M., Bates K. H., Zhang X., Schwantes R. H., Schilling K. A., Loza C. L., Flagan R. C., Wennberg P. O. and Seinfeld J. H. (2014).** *Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds.* Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 3497-3510.
- Pathak R. K., Louie P. K. K. and Chan C. K. (2004).** *Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong.* Atmospheric Environment, **38**, 2965-2974.
- Pope III C. A. and Dockery D. W. (2006).** *Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect.* Journal of the Air & Waste Management Association, **56**, 709-742.
- Pratt K. A., Fiddler M. N., Shepson P. B., Carlton A. G. and Surratt J. D. (2013).** *Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region.* Atmospheric Environment, **77**, 231-238.
- Stekrova M. Kumar N. Aho A. Sinev I., Grünert W., Dahl J., Roine J., Arzumanov S. S., Mäki-Arvela P. and Murzin D. Y. (2014).** *Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts: selective synthesis of campholenic aldehyde.* Applied Catalysis A: General, **470**, 162-176.
- Stone E. A., Yang L., Yu L. E. and Rupakheti M. (2012).** *Characterization of organosulfate in atmospheric aerosols at Four Asian locations.* Atmospheric Environment, **47**, 323-329.
- Surratt J. D., Kroll J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Claeys M., Sorooshain A., Ng N. I., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. (2007).** *Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol.* Environmental Science and Technology, **41**, 517-527.
- Surratt J. D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A. W. H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C. and Seinfeld J. H. (2008).** *Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol.* Journal of Physical Chemistry A, **112**, 8345-8378.
- Surratt J. D., Chan A. W. H., Eddingsaas N. C., Chan M., Loza C. L., Kwan A. J., Hersey S. P., Flagan R. C., Wennberg P. O. and Seinfeld J. H. (2010).** *Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene.* Proceedings of the National Academy of Sciences, **107**, 6640-6645.
- Szmigielski R. (2013).** *Chemistry of organic sulfates and nitrates in the urban atmosphere.* Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities, Springer.
- Wang J., Doussin J. F., Perrier S., Perraudin E., Katrib Y., Pangui E. and Picquet-Varrault B. (2011).** *Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research.* Atmospheric Measurement Techniques, **4**, 2465-2494.

**Zhang H., Zhang Z., Cui T., Lin Y.-H., Bhathela N. A., Ortega J., Worton D. R., Goldstein A. H., Guenther A., Jimenez J. L., Gold A. and Surratt J. D. (2014).** *Secondary organic aerosol formation via 2-methyl-3-buten-2-ol photooxidation: evidence of acid-catalyzed reactive uptake of epoxides.* Environmental Science and Technology Letters, **1**, 242-247.

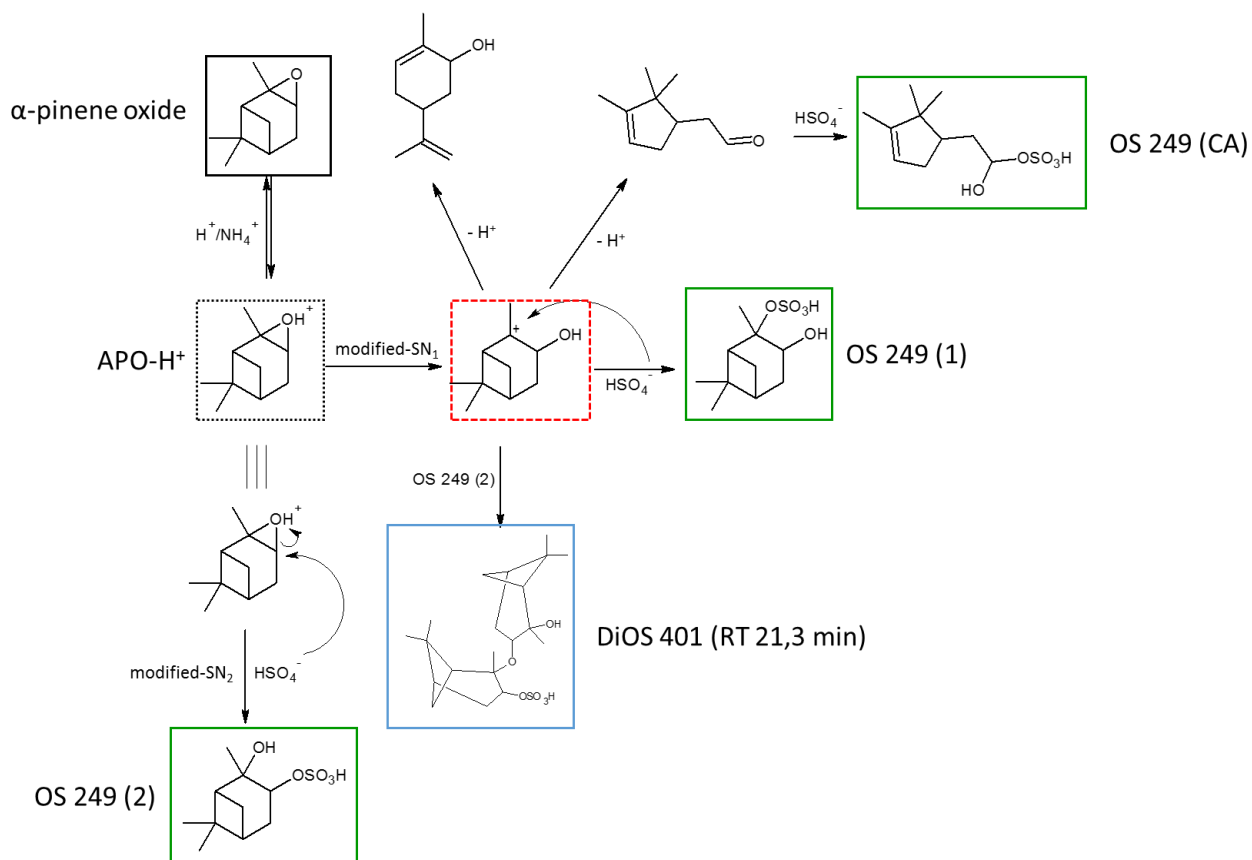


## Supplementary information

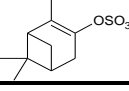
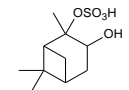
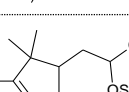
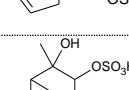
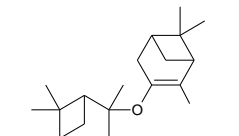
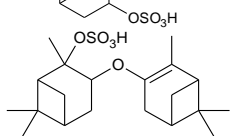
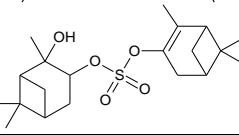
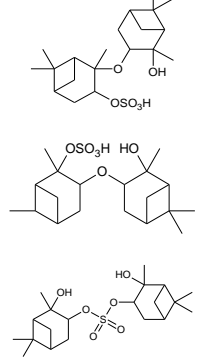
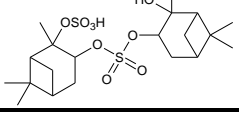
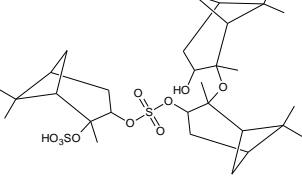
**Figure S1.** Fragmentation pattern for  $\alpha$ -pinene oxide (red) and campholenic aldehyde (blue) in the PTR-TOF-MS. Both compounds produce fragments at  $m/z$  93, 109, 135 and 153.



**Figure S2.** Proposed mechanism from Duporté et al. (in preparation) for the formation of OS 249 (1), OS 249 (2), OS 249 (CA) and the main DiOS 401 (RT 21.3 min)



**Table S1.** Organosulfates detected in  $\alpha$ -pinene oxide experiments

[M-H] <sup>-</sup> ion (m/z)	TOFMS suggested formula	Error (ppm)	RT (min)	Proposed organosulfate structure	Number of isomers	Reactor experiments			Chamber experiments				
						HA	SA	NA	HA RH = 0% C6	SA RH = 0% C7	NA RH = 0% C8	HA RH = 20% C3	HA RH = 50% C4
231.0697	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> S	0.20	7.4		1	X	-	-	X	-	-	-	-
249.0802	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> S	0.07	1.9		3	X	X	X	X	X	X	X	X
		1.20	2.4			-	-	-	X	X	X	X	X
		0.73	3.4			X	X	X	X	X	X	X	X
383.1898	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5</sub> S	-4.17	16.9		≥ 3	X	-	-	-	-	-	-	-
		-1.30	20.15			X	-	-	-	-	-	-	-
		0.26	23.3			X	-	-	X	-	-	-	-
401.2003	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>5</sub> S	0.42	17.2		6	X	X	X	X	-	-	-	-
		-0.24	18.7			X	-	-	-	-	-	-	-
		1.41	19.8			X	X	X	X	-	-	-	-
		-1.08	21.3			X	X	X	X	-	-	-	-
		2.49	22.0			X	-	-	X	-	-	-	-
		-0.83	23.1			X	-	-	-	-	-	-	-
481.1571	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	1.06	18.1		2	X	X	X	X	-	-	-	-
		1.24	20.3			X	X	X	X	-	-	-	-
633.2773	C <sub>30</sub> H <sub>49</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	0.47	31.6		≥ 5	X	-	-	X	-	-	-	-



# **Partie V. Synthèse**



## PARTIE V. Synthèse

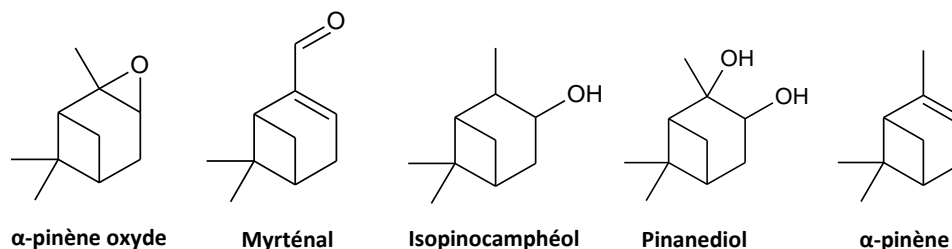
Ce chapitre a pour but de présenter synthétiquement les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de thèse, en complément des deux articles présentés précédemment dans ce manuscrit.

### V. 1. Contexte de l'étude

La diversité des sources d'aérosols organiques primaires (combustion, sels de mers, érosion des sols, débris biologiques, ...) et des précurseurs d'aérosols organiques secondaires explique que la fraction organique de l'aérosol possède une composition chimique extrêmement complexe. Cette fraction organique est susceptible d'être en partie responsables des différents impacts, encore mal évalués, des particules atmosphériques, notamment sur la qualité de l'air, la santé, le climat mais aussi sur la réactivité d'espèces atmosphériques. De plus, la composition chimique de l'aérosol évolue au cours de son transport dans l'atmosphère, en particulier sous l'effet des oxydants et de l'irradiation solaire. La découverte récente d'espèces « mixtes » de type organosoufrées dans la fraction organique de l'aérosol, que ce soit en chambre de simulation atmosphérique ou sur des échantillons naturels, montre bien que nos connaissances sur l'évolution et le vieillissement de l'aérosol dans l'atmosphère restent encore lacunaires. Des études ont démontré le caractère ubiquiste des organosulfates au sein de l'aérosol atmosphérique, ces composés pouvant représenter jusqu'à 30 % de la fraction organique des particules fines (**Surratt et al., 2008**). Les connaissances encore limitées sur l'identification des organosulfates dans l'atmosphère, sur les différents précurseurs de ces composés, sur leurs voies de formation ou encore sur les différents paramètres clés ayant un impact sur leurs mécanismes de formation pourraient expliquer en partie pourquoi les modèles de simulation atmosphérique ne parviennent toujours pas à reproduire correctement les concentrations d'aérosols observées ainsi que leurs différents processus d'évolution dans l'atmosphère. De nombreuses études en laboratoire ont montré que les composés organiques volatils biogéniques tels que l'isoprène, les monoterpènes ou les sesquiterpènes étaient des précurseurs importants d'OS dans l'atmosphère.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est de contribuer à documenter les mécanismes réactionnels de formation des organosulfates dans l'atmosphère. Si notre connaissance actuelle des processus liés à l'AOS reste lacunaire, principalement en raison de la difficulté de caractériser la matière organique particulaire à l'échelle moléculaire, seule une étude à ce niveau de détail peut permettre d'établir des mécanismes réactionnels directement extrapolables à l'atmosphère.

Considérant la complexité chimique de l'AOS et des réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère, il est apparu indispensable de simplifier le milieu réactionnel en étudiant directement chaque réaction multiphasique individuellement. Une étude de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées réalisée au cours de ce travail de thèse dans la chambre atmosphérique CESAM (LISA, Créteil) confirme la complexité des réactions d'oxydation dans l'atmosphère et l'intérêt de simplifier le milieu réactionnel. Compte tenu de la richesse de la littérature à son sujet et de la mise en évidence de nombreux organosulfates issus de ce composé dans l'atmosphère, cette étude s'est basée sur les différentes voies de formation d'OS dérivés de l' $\alpha$ -pinène. Quatre produits d'oxydation de ce COV ont été choisis pour mener à bien cette étude : l' $\alpha$ -pinène oxyde, le myrténal, l'isopinocamphéol et le pinanediol, composés portant des groupes fonctionnels différents susceptibles de réagir à la surface de particules. Les structures chimiques de ces molécules sont rappelées dans la **figure V. 1**. Les particules modèles utilisées dans ce travail étaient constituées de sulfate d'ammonium, représentant une proportion importante de l'aérosol atmosphérique. L'ajout d'acide sulfurique a permis de jouer sur l'acidité des particules, paramètre primordial dans les rendements d'AOS, mais aussi parce que les mécanismes proposés pour la formation d'OS sont pour la plupart catalysés en milieu acide (**Hallquist et al., 2009**).



**Figure V. 1 : Structures chimiques des 5 COV étudiés dans ce travail**

Dans un premier temps, la mise en évidence de la formation d'OS a été entreprise pour ces 4 composés oxygénés ainsi que pour l' $\alpha$ -pinène en réacteur quasi-statique. Une méthodologie adaptée en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution a permis de confirmer la formation d'OS et de déterminer leur structure. Dans un deuxième temps, une étude plus détaillée a été effectuée spécifiquement en utilisant l' $\alpha$ -pinène oxyde comme précurseur gazeux compte tenu des premiers résultats obtenus démontrant le rôle primordial de ce composé dans la formation d'OS dans l'atmosphère. Enfin, il est apparu indispensable de compléter ce travail, mené en réacteur quasi-statique à l'échelle de la réaction élémentaire, par une étude à un niveau de complexité supérieur, en menant des expériences en chambre de simulation atmosphérique, milieu réactionnel intégré et plus réaliste. Ces expériences permettent de confronter les paramètres

déterminés en réacteur et de vérifier s'ils sont extrapolables à des conditions plus réalistes. Dans ce travail de thèse, trois conditions d'acidité ont été étudiées en fonction de la composition de la solution à atomiser, permettant la génération des particules modèles. L'impact de l'humidité relative sur la formation d'organosulfates a également été étudié lors des expériences en chambre de simulation atmosphérique.

## V. 2. Méthodologie expérimentale : 2 approches complémentaires

La formation d'organosulfates à partir des cinq précurseurs ( $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -pinène oxyde, myrténal, isopinocamphéol et pinanediol) a été étudiée à l'aide d'un nouveau dispositif expérimental en réacteur quasi-statique, mis en place, développé et caractérisé au laboratoire au cours de ce travail de thèse. Une collaboration avec Jean-François Doussin et Aline Gratien du LISA a permis d'étudier la formation de ces composés dans des conditions plus réalistes en effectuant des expériences dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Le développement d'une méthode analytique, inspirée de précédents travaux dans ce domaine (**Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Kristensen et Glasius, 2011**), a été validé au cours de ce travail, permettant la mise en évidence de la formation d'organosulfates à partir de ces cinq réactions hétérogènes étudiées individuellement.

### V. 2. 1. Réacteur quasi-statique

Les études de réactivité ont été menées dans un réacteur quasi-statique en Pyrex de 119 mm de long et de diamètre interne de 24 mm, à température ambiante, pression atmosphérique et dans l'obscurité. Le principe de ce montage expérimental repose sur l'exposition de particules modèles, générées à l'aide d'un système atomiseur/dessiccateur, à une concentration, maintenue constante, d'un COV. L'ensemble des COV sélectionnés ont été injectés dans la cellule de réaction, par circulation d'un gaz vecteur  $N_2$  dans les liquides ou à la surface de solides présents dans un bulleur, permettant ainsi d'entraîner la pression de vapeur saturante de l'espèce considérée. Les conditions de pseudo-premier ordre ont été vérifiées pour l'ensemble des expériences effectuées dans ce travail. Au cours des différentes expériences, la concentration en COV a été suivie en utilisant un spectromètre de masse à transfert protonique (PTR-TOF-MS).

Les particules, déposées sur un filtre en PTFE, sont introduites dans le réacteur puis exposées à une concentration fixe du COV sélectionné pendant un temps donné. Après réaction, les filtres sont



récupérés et conservés dans de l'acétonitrile à -18°C jusqu'à leur analyse. Les conditions initiales relatives aux expériences de réactivité hétérogène effectuées dans le réacteur quasi-statique sont décrites dans le **tableau V. 1**. Les organosulfates détectés selon leur ion moléculaire  $[M - H]^-$  sont également présentés dans ce tableau et leur identification structurale est discutée dans les paragraphes suivants. Cette synthèse de résultats s'attache à décrire plus spécifiquement les différents résultats obtenus à partir des expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde. La méthodologie appliquée est comparable pour les autres précurseurs et les résultats obtenus sont décrits plus brièvement.

COV	[COV] (ppm)	Particules inorganiques		T (°C)	Temps de réaction (min)	Organosulfates détectés $[M - H]^-$ (m/z)
		Composition	Concentration de la solution nébulisée (en M)			
$\alpha$ -pinène oxyde	3,3	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "forte acidité"	0,03/0,05	$22 \pm 2$	0-400 (n = 37)*	231, 249, 383, 401, 481, 633
	1,0				0-200 (n = 8)*	231, 249, 383, 401, 481, 633
	3,3	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "faible acidité"	0,06/0,005	$22 \pm 2$	0-90 (n = 43)*	249, 401, 481
	1,65				0-90 (n = 13)*	249, 401, 481
	0,82				0-90 (n = 10)*	249, 401, 481
	0,33				0-60 (n = 5)*	249, 401, 481
	3,3	$(NH_4)_2SO_4$ "neutre"	0,06	$22 \pm 2$	0-60 (n = 16)*	249, 401, 481
$\alpha$ -pinène	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "forte acidité"	0,03/0,05	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	233
	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "faible acidité"	0,06/0,005	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	249
Pinanediol	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "forte acidité"	0,03/0,05	$22 \pm 2$	0-60 (n = 5)*	249
	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "faible acidité"	0,06/0,005	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	249
Isopinocamphéol	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "forte acidité"	0,03/0,05	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	233
	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "faible acidité"	0,06/0,005	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	233
Myrtenal	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "forte acidité"	0,03/0,05	$22 \pm 2$	0-60 (n = 5)*	249
	1,0	$(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$ "faible acidité"	0,06/0,005	$22 \pm 2$	0-90 (n = 6)*	249

\* n correspond au nombre d'expériences réalisées pour chaque condition expérimentale

**Tableau V. 1. Conditions expérimentales des expériences de réactivité effectuées en réacteur quasi-statique**

## V. 2. 2. Chambre de simulation atmosphérique CESAM

CESAM (Chambre Expérimentale de Simulation Atmosphérique Multiphasique) est une chambre atmosphérique en acier inoxydable d'un volume de 4,2 m<sup>3</sup>, dédiée à l'étude de processus multiphasiques atmosphériques (**Wang et al., 2011**). L'évolution de la phase gazeuse en fonction du temps a été suivie par spectrométrie de masse à transfert protonique et par spectrométrie d'absorption infrarouge (IRTF). Des prélèvements sur filtre en PTFE ont permis le suivi des produits formés à l'interface gaz-particules et ainsi d'étudier la formation d'OS dans des conditions plus proches des conditions atmosphériques. De même, les échantillons sont conservés à -18°C jusqu'à leur analyse. L'influence de l'acidité ainsi que de l'humidité relative a été étudiée au cours de ce projet. Les conditions initiales relatives aux expériences de réactivité conduites dans CESAM sont proposées dans le **tableau V. 2**. Un problème technique sur le SMPS n'a pu permettre de suivre la concentration en particules avec précision dans la chambre pour les expériences 7 et 8. Ces résultats seront tout de même discutés, compte tenu de leurs intérêts sur les voies de formation d'OS dans l'atmosphère.

# expérience	COV	[COV] (ppb)	Particules inorganiques		Masse initiale en particules (µg.m <sup>-3</sup> )	T (°C)	RH (%)	Organosulfates détectés [M - H] <sup>+</sup> (m/z)
			Composition	Concentration de la solution nébulisée (en M)				
1	α-pinène oxyde	117	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	18,5	21,5	< 1	249, 401
2	α-pinène oxyde	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,06/0,005	25	21,2	< 1	249
3	α-pinène oxyde	132	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,06	19	21,7	< 1	249
4	α-pinène oxyde	116	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	23	20,4	< 1	231, 249
5	α-pinène oxyde	113	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	20	21,8	20	249
6	α-pinène oxyde	123	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	22	20,3	50	249
7	α-pinène oxyde	149	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	> 200	21,5	< 1	231, 249, 383, 401, 481, 633
8	α-pinène oxyde	120	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,003/0,005	> 200	21,5	50	249
9	myrténal	102	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,03/0,05	38	20,0	< 1	249

**Tableau V. 2. Conditions expérimentales des expériences de réactivité effectuées dans CESAM**

### V. 2. 3. Analyse des organosulfates

Les échantillons, issus des expériences de réactivité en réacteur ou en chambre de simulation, sont extraits par ultrasons pendant 15 minutes dans 3 mL d'acétonitrile. Ils sont ensuite filtrés par centrifugation puis reconcentrés sous flux d'azote à 45°C. Les extraits sont ensuite analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en utilisant l'acide camphor sulfonique comme étalon de quantification de substitution. Des analyses par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (LC-QTOF-MS) ont permis, par la suite, de déterminer les structures exactes des différents organosulfates formés pour chaque condition expérimentale étudiée. Un soin particulier a été apporté dans le développement de cette nouvelle méthode analytique pour notre laboratoire, présenté dans le chapitre 2 de ce manuscrit. Cette méthode analytique par LC-QTOF-MS a permis de quantifier les organosulfates avec une limite de quantification inférieure à 10 pg. Les rendements d'extraction étaient supérieurs à 80 % pour tous les échantillons analysés dans ce travail de thèse. Aucun organosulfate n'a été observé dans les différents blancs de réactivité ou les blancs analytiques réalisés pour chacune des expériences de réactivité présentées dans ce travail.

## V. 3. Etude de la formation d'organosulfates dérivés de l' $\alpha$ -pinène oxyde

### V. 3. 1. Identification des organosulfates par LC-QTOF-MS

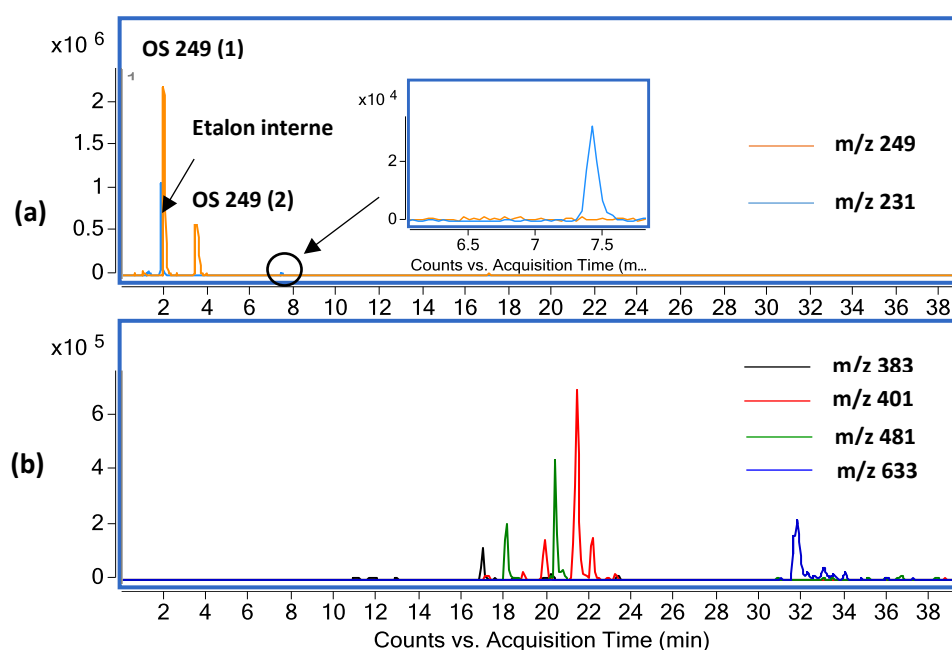
La **figure V. 2** présente les chromatogrammes en mode SIM (mode négatif) pour les ions extraits  $m/z$  231,  $m/z$  249,  $m/z$  383,  $m/z$  401,  $m/z$  481 et  $m/z$  633 observés lors d'une expérience de réactivité hétérogène entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et les particules de sulfate d'ammonium acidifiées en réacteur quasi-statique. L'ensemble des ions présentés dans la **figure V. 2** montre la formation des ions fragments  $m/z$  80,  $m/z$  96 et/ou  $m/z$  97, caractéristiques de la formation d'OS (**Attygalle et al. 2001 ; Surratt et al., 2008**). Les masses exactes mesurées par LC-QTOF-MS présentent une erreur minimale bien inférieure au critère utilisé couramment ( $< 5$  ppm). Les organosulfates de haut poids-moléculaire  $m/z$  383,  $m/z$  401,  $m/z$  481 et  $m/z$  633 ont été observés pour la première fois au cours de ce travail. Des réactions d'hydrolyse ont été observées pour les ions  $m/z$  481 et  $m/z$  633 lorsque les échantillons étaient conservés dans un mélange  $H_2O/ACN$  (90/10). Ainsi, il a été décidé d'injecter une aliquote de chaque échantillon conservé dans 100 % d'ACN pour détecter l'ensemble des

composés de haut-poids moléculaire ( $MW > 380 \text{ g.mol}^{-1}$ ) formés dans ce travail. Un suivi temporel de ces ions a été effectué dans le but d'aider à la compréhension des mécanismes de formation d'OS et des processus d'oligomérisation dans nos conditions expérimentales. Toutefois, la quantification absolue de ces composés identifiés doit être considérée avec prudence, compte tenu de l'absence d'étalons disponibles commercialement et de la possible grande différence de réponse chromatographique entre ces composés et l'étalon interne.

Trois zones caractéristiques peuvent être distinguées sur ces deux chromatogrammes :

- ✓ De 0 à 10 minutes, monomères organosoufrés en  $C_{10}$
- ✓ De 16 à 24 minutes, dimères organosoufrés en  $C_{20}$
- ✓ De 30 à 36 minutes, trimères organosoufrés en  $C_{30}$

Un gradient très lent a été indispensable pour obtenir une bonne séparation des composés de haut-poids moléculaire.



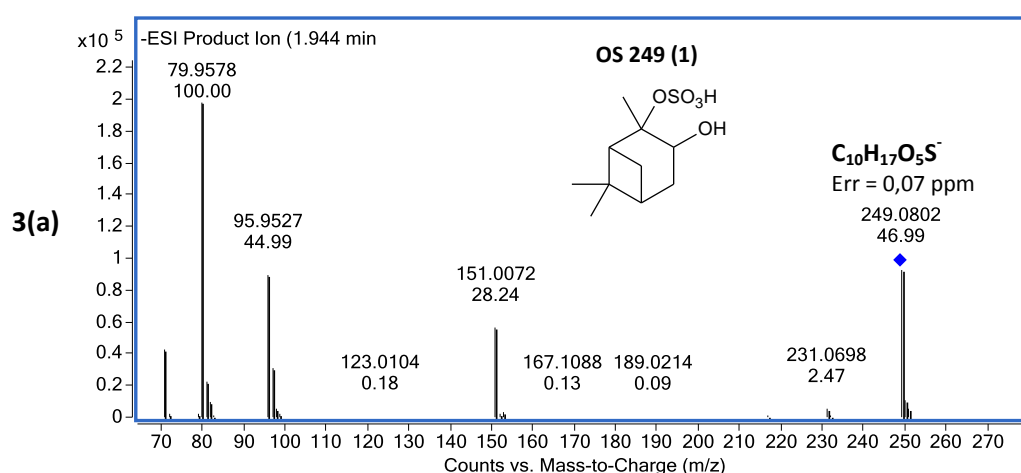
**Figure V. 2. Chromatogrammes d'un échantillon issu d'une expérience de réactivité entre l' $\alpha$ -pinène oxyde et des particules de sulfate d'ammonium acidifiées (condition forte acidité) – flacon d'injection injecté dans 90 % H<sub>2</sub>O et 10 % ACN (a) et flacon d'injection injecté dans 100 % ACN (b)**

Un changement de couleur des particules de sulfate d'ammonium a été observé lors des expériences réalisées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde en conditions de forte acidité. Ce changement de couleur, très net, vers le marron/rose semble montrer un lien direct entre la formation d'organosulfates et le « brown

carbon », ayant des impacts importants sur le climat. L'**annexe 4** présente brièvement cet aspect de nos résultats.

### V. 3. 1. a. Monomères organosoufrés

La **figure V. 3** présente les spectres de fragmentation des deux ions majoritaires  $m/z$  249, que nous appellerons OS 249 (1) et OS 249 (2) dans la suite de ce manuscrit, formés dans ces expériences de réactivité à partir de l' $\alpha$ -pinène oxyde. Les masses exactes de ces isomères indiquent que leur formule brute est  $C_{10}H_{18}O_5S$ . Les spectres de fragmentation montrent de légères différences sur les voies de fragmentation de ces composés. La formation de l'anion bisulfate  $HSO_4^-$   $m/z$  97 implique un atome d'hydrogène en position  $\beta$  associé à la rupture de la liaison C-O (**Attygalle et al., 2001**). Cet ion fragment, caractéristique de la famille des organosulfates, est utilisé pour confirmer l'identification d'organosulfates lors d'études en laboratoire ou sur le terrain (**Surratt et al., 2008**). L'apparition d'un fragment  $m/z$  96 est caractéristique d'un organosulfate dont le groupement sulfate est porté par un carbone tertiaire qui peut produire des radicaux stabilisés comme produits de fragmentation (**Attygalle et al., 2001**). Ainsi, la formation d'un ion  $m/z$  96 lors de la fragmentation de l'ion moléculaire  $[M-H]^-$  pour OS 249 (1) démontre la formation d'un OS dont le groupement sulfate est porté sur un carbone tertiaire tandis que le spectre de fragmentation de OS 249 (2) démontre la formation d'un OS dont le groupement sulfate est porté sur un carbone secondaire. Ces spectres de fragmentation obtenus au cours de ce travail sont similaires à ceux rapportés par Surratt et al. (**2008**) et Iinuma et al. (**2009**) permettant de confirmer les structures présentées dans la **figure V. 3**.



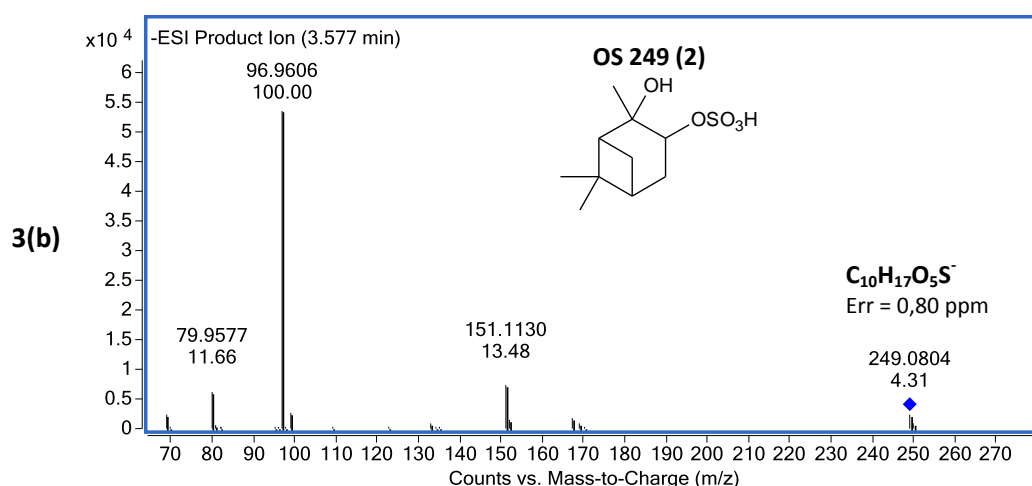


Figure V. 3. Spectres de fragmentation des deux ions  $m/z$  249 formés dans le cas de l' $\alpha$ -pinène oxyde en réacteur quasi-statique – Energie de collision = 40 eV

Ces composés ont été observés précédemment lors d'études en laboratoire (Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Nozière et al., 2010 ; Lal et al., 2012 ; Iinuma et al., 2013 ; Bleier et Elrod, 2013) ou lors d'études sur le terrain (Surratt et al., 2008 ; Kristensen et al., 2011 ; Iinuma et al., 2013 ; Hansen et al., 2014 ; Kourtchev et al., 2014) démontrant leur formation dans des conditions ambiantes et leur rôle dans la problématique du vieillissement de l'AOS lors de leur transport dans l'atmosphère. Comme démontré précédemment par Iinuma et al. (2009), l' $\alpha$ -pinène oxyde est ainsi impliqué dans les voies de formation de ces deux organosulfates dans l'atmosphère. Ces deux composés ont été formés dans toutes les expériences de réactivité effectuées au cours de ce travail quelles que soient les conditions d'acidité, démontrant que ces produits ne sont pas formés seulement en condition de forte acidité et que le mécanisme réactionnel peut être initié par un proton provenant de  $\text{NH}_4^+$ . En plus de la formation de ces deux organosulfates, un produit de déshydratation ( $m/z$  231, temps de rétention = 7,4 min) a également été observé, seulement en conditions de « forte acidité ». Le spectre de fragmentation de cet ion montre la formation d'ions fragments  $m/z$  79,9583,  $m/z$  96,9611 et  $m/z$  151,0077 suggérant que ce produit est issu de l'OS 249 (2) avec le groupement sulfate porté par un carbone secondaire. Compte tenu de la proportion d'acidité sulfurique et donc d'un pH très faible, il n'est pas étonnant d'observer la formation de produits de déshydratation dans ces expériences. Cependant, son impact sur les rendements en organosulfates semble négligeable compte tenu des différences très importantes entre l'intensité de cet ion et celles des ions  $m/z$  249 (Figure V. 2).

Lors des expériences en chambre de simulation, les deux isomères  $m/z$  249 ont également été observés quelles que soient les conditions d'acidité ou d'humidité relative. Cependant, un troisième

isomère de formule brute  $C_{10}H_{18}O_5S$  a aussi été identifié. Ces observations sont en accord avec les résultats de l'étude d'Iinuma et al. (2009) sur la formation d'organosulfates issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde. Contrairement aux expériences effectuées en réacteur quasi-statique, la phase gazeuse n'est ici pas renouvelée et sa composition chimique évolue au cours de la réactivité dans l'enceinte de la chambre atmosphérique. Des études précédentes ont mis en évidence la formation de produits d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde par catalyse acide en phase gazeuse (Iinuma et al., 2009 ; Iinuma et al., 2013). Une synthèse bibliographique présente également cette réaction parmi les différentes transformations catalytiques des terpènes (Swift, 2004), pouvant ainsi avoir des impacts sur les processus atmosphériques et l'évolution de l'AOS dans l'atmosphère. La formation de l'aldéhyde campholénique, formé par la réaction d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde catalysée par un acide de Lewis (Iinuma et al., 2009 ; Iinuma et al., 2013 ; Bleier et Elrod, 2013), pourrait ainsi être impliquée dans la formation d'organosulfates (Iinuma et al., 2009). De plus, ce composé est directement impliqué dans la formation de l'AOS et de produits hautement fonctionnalisés (Kahnt et al., 2014). Des études sur le terrain ont confirmé la présence de l'aldéhyde campholénique en conditions ambiantes (Pio et al., 2001 ; Kallio et al., 2006). La figure V. 4 présente le spectre de fragmentation de ce troisième organosulfate. Bien que peu d'informations structurales soient disponibles sur ce spectre de fragmentation, la formation d'un ion  $m/z$  97 suggère que le groupement sulfate n'est pas sur un carbone tertiaire. Cet OS, que nous appellerons dans la suite de ce manuscrit OS 249 (3), pourrait donc être formé à partir de l'aldéhyde campholénique.

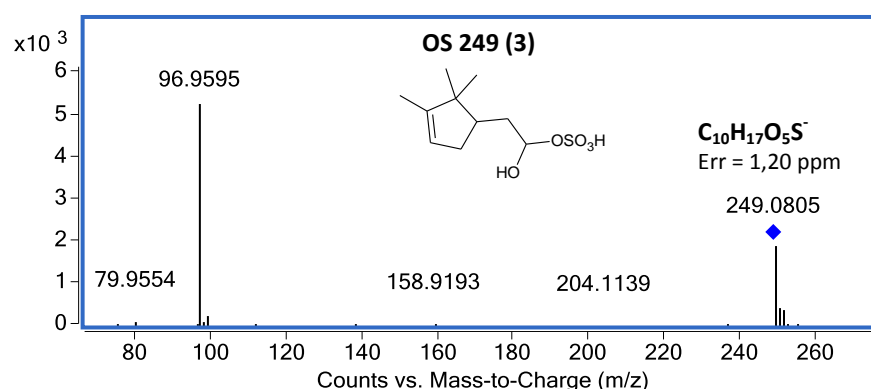
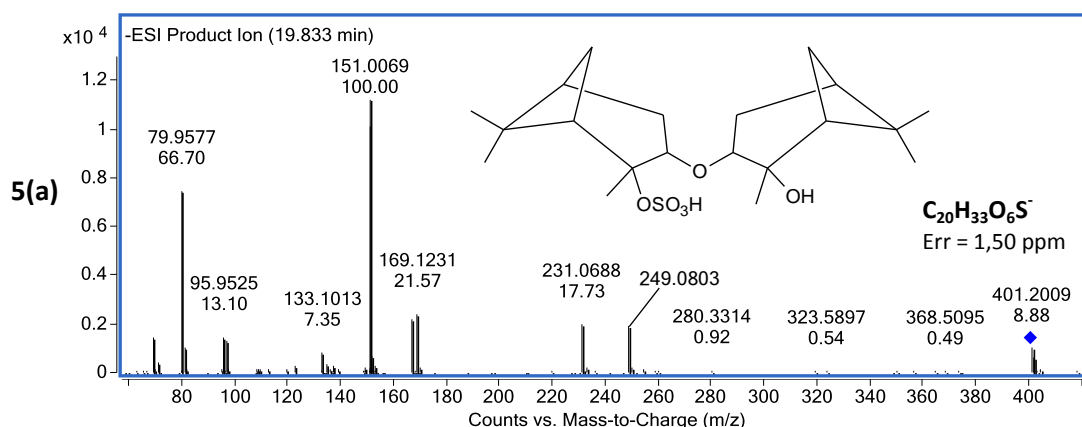


Figure V. 4. Spectre de fragmentation de l'organosulfate m/z 249 (temps de rétention = 2,4 min)

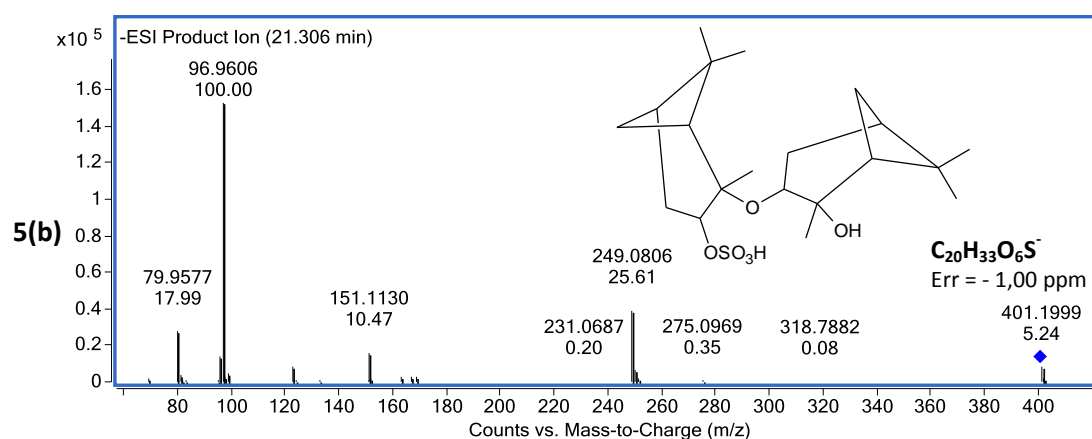
### V. 3. 1. b. Oligomères organosoufrés

Cette partie s'attache à décrire les différents oligomères organosoufrés mis en évidence dans ce travail lors des expériences réalisées en réacteur quasi-statique en conditions de forte acidité. L'impact de l'acidité et de l'humidité relative sur la formation de ces composés sont discutés dans les sections suivantes.

De nombreux organosulfates de haut-poids moléculaire ont été identifiés et assimilés à des dimères ou trimères dans ce travail. L'intensité de ces ions et particulièrement des ions  $m/z$  401,  $m/z$  481 et  $m/z$  633 montre l'importance des processus d'oligomérisation dans la formation d'organosulfates issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde dans nos conditions expérimentales. Au moins 6 isomères  $m/z$  401 ont été observés ici, l'ensemble de ces ions présentant des fragments caractéristiques de la famille des organosulfates, c'est-à-dire les ions  $m/z$  80, 96 et/ou 97. La masse exacte de ces composés indique que leur formule brute est  $C_{20}H_{34}O_6S$ . La **figure V. 5** présente les spectres de fragmentation de deux dimères organosoufrés (DiOS)  $m/z$  401 majoritaires, observés dans ce travail, démontrant que le processus d'oligomérisation peut aussi bien avoir lieu à partir d'OS 249 (1) que d'OS 249 (2). En effet, la figure 5(a) montre la formation d'ions fragments caractéristiques d'OS 249 (1), c'est-à-dire les ions  $m/z$  249,0803,  $m/z$  151,0069 et  $m/z$  95,9525. Les fragments présentés dans la figure 5(b) sont quant-à-eux caractéristiques d'OS 249 (2) avec la présence des ions  $m/z$  249,0806,  $m/z$  151,1130 et  $m/z$  96,9606. Un seul des six DiOS  $m/z$  401 ne présente pas d'ion fragment  $m/z$  249, ne permettant pas de conclure sur les voies de formation de ce composé. Les structures potentielles des deux DiOS  $m/z$  401 majoritaires sont présentées dans la **figure V. 5**.







**Figure V. 5. Spectres de fragmentation des ions m/z 401 (a) temps de rétention = 19,8 min et (b) temps de rétention = 21,3 min formés dans le cas de l' $\alpha$ -pinène oxyde – Energie de collision = 60 eV**

Au moins trois organosulfates de masse molaire 384 g.mol<sup>-1</sup> ont pu être détectés au cours de ces expériences, dont un en quantité non négligeable. Leur formule brute est C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub>S, correspondant à une perte d'une molécule d'eau par déshydratation des DiOS m/z 401. De même que les composés m/z 231, ces organosulfates ont seulement été observés en conditions de « forte acidité ». De plus, des dimères organosoufrés composés de deux groupements sulfate ont été mis en évidence dans ce travail. Les spectres de fragmentation des deux isomères m/z 481 sont semblables et l'un des deux est présenté dans la **figure V. 6**. La masse exacte de ces composés indique une formule brute correspondant à C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>9</sub>S<sub>2</sub>. La formation d'un ion fragment m/z 177 (HO<sub>7</sub>S<sub>2</sub><sup>-</sup>) implique un réarrangement moléculaire supposant que les deux groupements sulfate sont proches dans la molécule. De même, Surratt et al. (2008) suggère que les groupements sulfate et nitrooxy sont proches pour expliquer la formation de l'ion m/z 142 (O<sub>3</sub>SONO<sub>2</sub>) lors de la fragmentation du nitrooxy-organosulfate de masse moléculaire 306 g.mol<sup>-1</sup> formés dans leur étude. La formation de l'ion fragment m/z 329 indique la présence d'un pont interne sulfaté entre les deux unités monomères terpéniques. Ces composés semblent subir une hydrolyse rapide puisqu'ils sont rapidement dégradés dans les échantillons conservés dans 90 % d'H<sub>2</sub>O. Un test réalisé au laboratoire en phase aqueuse avec le dipropyl sulfate, composé contenant un pont interne sulfaté, a montré une hydrolyse rapide de ce composé. Le groupement semble ainsi particulièrement sensible à la présence d'eau et confirme la structure proposée pour les composés de masse moléculaire 481 g.mol<sup>-1</sup>. Ces observations montrent que la formation de ces DiOS m/z 481 est difficilement envisageable dans les conditions atmosphériques.

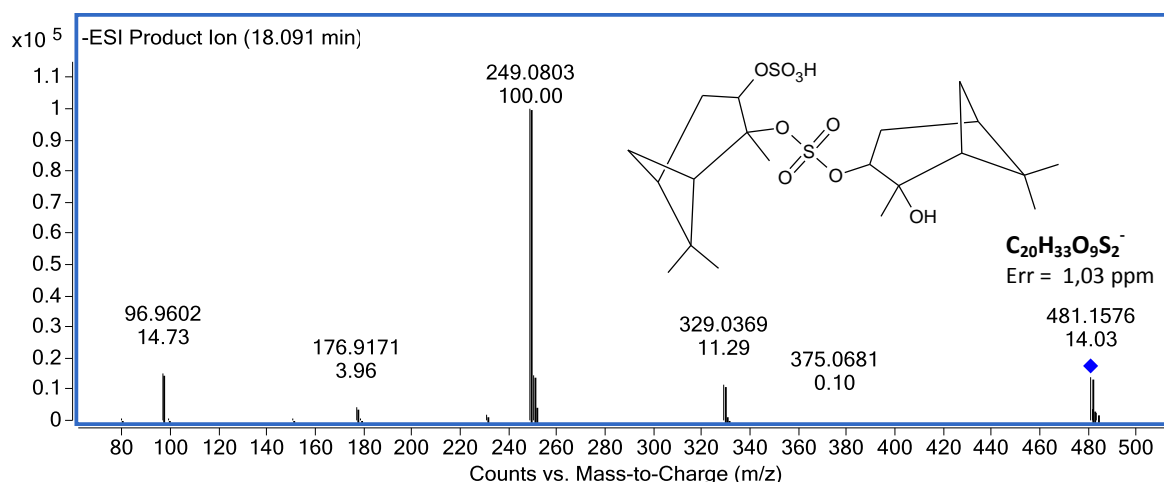


Figure V. 6. Spectre de fragmentation de l'ion m/z 481 (temps de rétention = 18,1 min) formé suite à la réaction de l' $\alpha$ -pinène oxyde – Energie de collision = 20 eV

Des études précédentes menées en laboratoire ont mis en évidence la formation d'organosulfates de haut-poids moléculaire à partir de l'ozonolyse du limonène (Iinuma et al., 2007b) ou de l'ozonolyse du  $\beta$ -pinène (Iinuma et al., 2007a) en présence de particules inorganiques acidifiées. De plus, des organosulfates similaires issus de monoterpènes ont déjà été observés dans des conditions ambiantes comme par exemple l'observation d'un organosulfate  $C_{20}H_{34}O_{11}S$  dans les gouttelettes de nuages à haute altitude (Pratt et al., 2013), démontrant que le processus d'oligomérisation peut être observé pour les organosulfates dans des conditions atmosphériques.

Dans nos conditions expérimentales, la formation de trimères organosoufrés de masse moléculaire  $634 \text{ g.mol}^{-1}$  a également été observée. La masse exacte de ces composés indique que leur formule brute est  $C_{30}H_{50}O_{10}S_2$ . Malgré une optimisation du gradient chromatographique, la résolution obtenue n'a pas été suffisante pour séparer l'ensemble des isomères mais l'intensité de ces pics démontre que ces composés peuvent contribuer significativement à la formation et au grossissement de l'AOS issus de monoterpènes en conditions de forte acidité. Le spectre de fragmentation de ces composés, présenté dans la figure V. 7, indique la formation de l'ion m/z 97 caractéristique des organosulfates. La formation des ions « fils » m/z 401, m/z 329, m/z 249 indique clairement que ces composés sont bien des trimères issus des organosulfates précédemment observés dans cette étude. A notre connaissance, cette étude est la première à mettre en évidence des organosulfates de masse molaire  $634 \text{ g.mol}^{-1}$ .

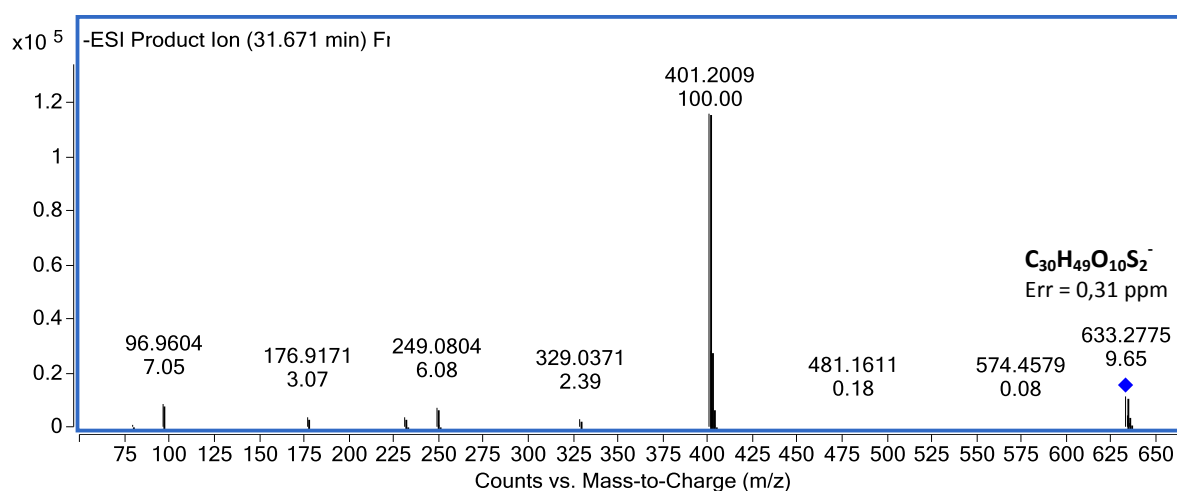


Figure V. 7. Spectre de fragmentation de l'ion  $m/z$  633 (temps de rétention = 31,7 min) formé suite à la réaction de l' $\alpha$ -pinène oxyde – Energie de collision = 30 eV

### V. 3. 2. Formation des organosulfates en chambre de simulation

Comme présenté ci-dessus et en accord avec de précédentes études conduites en chambre de simulation atmosphérique, la formation de trois organosulfates de masse molaire  $250 \text{ g.mol}^{-1}$  a été observée au cours des expériences dans CESAM quelles que soient les conditions testées. Le **tableau V. 3** présente les concentrations particulières (en  $\text{ng.m}^{-3}$ ) des organosulfates formés après trois heures de réactivité. Aucune augmentation de la masse des particules initialement introduite dans CESAM, illustrant un grossissement des particules, n'a été observée par SMPS, contrairement aux expériences réalisées par Iinuma et al. (2009). Les concentrations en organosulfates mesurées en phase particulaire dans nos expériences sont cohérentes avec l'incertitude sur la mesure de la variation de masse par SMPS. D'après le suivi de la phase gazeuse, seule une très faible quantité d' $\alpha$ -pinène oxyde réagit avec la surface des particules, ne permettant malheureusement pas d'obtenir d'informations cinétiques à partir de la consommation de l' $\alpha$ -pinène oxyde en phase gazeuse. De plus, des réactions d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde ont été observées, même en absence de particules d'ensemencement. Ces réactions dépendent fortement de l'état de passivation des parois de CESAM. En effet, ces processus d'isomérisation hétérogènes ont augmenté après un nettoyage approfondi des parois de la chambre. L'exploitation des données issues de la caractérisation de la phase gazeuse a donc été rendue difficile puisque ces processus étaient majoritaires par rapport à la consommation de l' $\alpha$ -pinène oxyde réagissant à la surface des particules. Une expérience réalisée avec le cyclohexène oxyde a montré la stabilité de ce composé dans CESAM confirmant que la perte

d'α-pinène oxyde est bien due à une réaction spécifique de ce composé (isomérisation) et non à un problème lié à l'étude des époxydes dans cette chambre.

# expérience	Conditions d'acidité	Concentration initiale en particules d'ensemencement ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	RH (%)	OS 231	OS 249 (1)	OS 249 (3) Aldéhyde campholénique	OS 249 (2)	$\Sigma$ DiOS 401	$\Sigma$ DiOS 481	Somme des organosulfates (en $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ )
1	Forte acidité	18,5	< 1	-	95,3	99,3	166,2	6,3	-	367,1
2	Faible acidité	25	< 1	-	171,5	52,9	305,7	-	-	530,1
3	Neutre	19	< 1	-	82,9	36,5	157,5	-	-	276,9
4	Forte acidité	23	< 1	33,7	102,9	79,5	281,9	-	-	498,0
5	Forte acidité	20	20	-	1,7	2,0	16,8	-	-	20,5
6	Forte acidité	22	50	-	0,5	3,2	11,4	-	-	15,5
7	Forte acidité	> 200	< 1	279,5	5902,7	-	2403,1	2544,0	2412,4	13541,7
8	Forte acidité	> 200	50	-	24,7	77,8	212,9	-	-	315,4

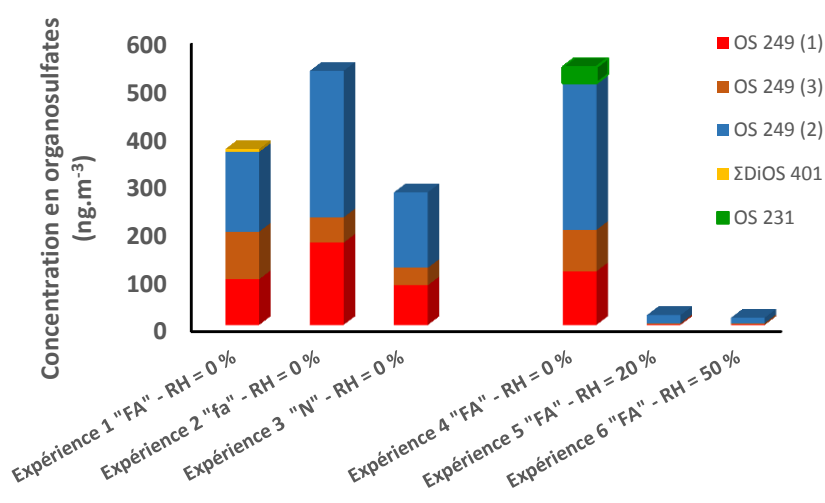
**Tableau V. 3. Concentrations en organosulfates (en  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) après 3 heures de réactivité lors des expériences en chambre de simulation atmosphérique**

Dans ces conditions, les processus d'oligomérisation ont été observés seulement en conditions de « forte acidité » avec  $\text{RH} < 1\%$  et sont très minoritaires. Cependant, lorsque la concentration en particules est très importante ( $> 200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , observée régulièrement dans certaines villes d'Asis) avec  $\text{RH} < 1\%$  (expérience n°7), la quantité d'organosulfates formés est très importante et les processus d'oligomérisation ne sont plus négligeables. La formation de trimères a même été observée au cours de cette expérience pour des concentrations en α-pinène oxyde plus réalistes. Etonnement, lors de cette expérience, la formation de l'organosulfate m/z 249 issu de l'aldéhyde campholénique n'a pas été observée. Les résultats sont très différents lorsque que les expériences sont effectuées en conditions humides (expérience n°5,  $\text{RH} = 20\%$  ou expérience n°6,  $50\%$ ). Les impacts de l'acidité et de l'humidité relative sur la formation d'OS lors de ces expériences en chambre de simulation atmosphérique sont discutés ci-après.

### V. 3. 3. Influence de l'acidité et de l'humidité relative

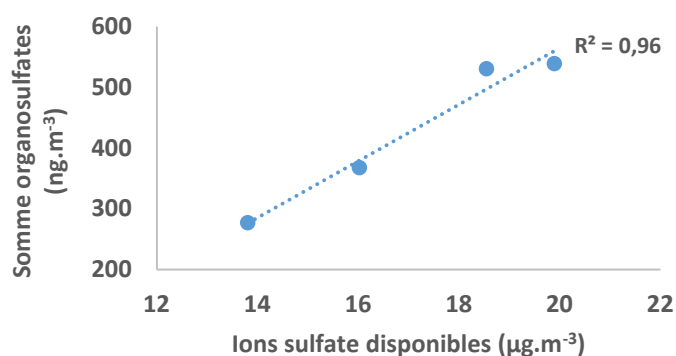
Le **tableau V. 4** présente les organosulfates formés dans ce travail au cours des différentes expériences réalisées en utilisant l' $\alpha$ -pinène oxyde comme précurseur gazeux, démontrant clairement l'impact de l'acidité et de l'humidité relative sur les voies de formation de ces composés.

La formation des monomères OS 249 est observée quelles que soient les conditions étudiées. L'absence d'OS 249 (3) dans les expériences effectuées en réacteur quasi-statique est seulement due au fait qu'on ne peut avoir suffisamment d'aldéhyde campholénique pour le former du fait du renouvellement rapide de la phase gazeuse dans le réacteur. Au contraire, la formation de l'organosulfate m/z 231 est observée seulement en présence de particules fortement acidifiées et en absence d'eau, démontrant que ces deux paramètres (acidité et humidité relative) ont un impact direct sur le mécanisme réactionnel de formation de ce composé. La quantité d'organosulfates formés en conditions de forte acidité au cours des expériences en réacteur statique est nettement plus importante que celle obtenue dans les conditions de faible acidité ou en absence d'acide sulfurique (cf paragraphe V. 5), démontrant clairement que les réactions de formation d'OS sont favorisées en condition acide. Ces observations sont en accord avec de nombreuses études sur la formation des organosulfates (**Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Surratt et al., 2010 ; Zhang et al., 2012b**). Étonnement, la concentration d'organosulfates formés en chambre de simulation atmosphérique est du même ordre de grandeur, quelles que soient les conditions d'acidité dans les expériences effectuées en conditions sèches (RH = 0 %) (**Figure V. 8**).



**Figure V. 8.** Concentration en organosulfates en phase particulaire observés lors des expériences en chambre de simulation atmosphérique

Dans ces conditions plus réalistes, la concentration en ions  $H^+$  ne semble pas avoir d'influence sur la quantité d'organosulfates formés. Au contraire, la quantité d'ions sulfate disponibles est directement proportionnelle à la concentration d'OS observée en phase particulaire (**Figure V. 9**). En effet, considérant la concentration des particules inorganiques dans CESAM et la composition de la solution aqueuse, nous avons déduit la quantité d'ions sulfate disponible pour la réaction. Il a été précédemment observé que les rendements en OS étaient directement corrélés avec la quantité d'ions sulfate disponibles (**Iinuma et al., 2009 ; Minerath et al., 2009a**). Dans cette étude, cette corrélation a été observée pour 4 expériences effectuées en conditions sèches et dans des conditions d'acidité différentes.



**Figure V. 9. Impact de la quantité d'ions sulfate disponibles sur la formation d'organosulfates**

Comme présenté dans la **figure V. 8** et le **tableau V. 3**, la hausse d'humidité relative a entraîné une très nette diminution de la formation des organosulfates de masse moléculaire  $250 g.mol^{-1}$ , contrairement aux résultats récents obtenus en chambre de simulation qui ont montré l'augmentation de la concentration d'OS dérivés de l'isoprène sous condition humide (**Zhang et al., 2011 ; Zhang et al., 2012b**). Cependant, ces études ont été effectuées dans une chambre atmosphérique extérieure et en présence de  $NO_x$ , permettant des processus photochimiques et donc des voies mécanistiques différentes. Dans ce travail, le rapport OS 249 (1)/OS 249 (2) est modifié en présence d'eau, suggérant que des réactions compétitives en présence d'eau pourraient être observées. L'attaque nucléophile de  $H_2O$  sur le carbocation formé (**Figure V. 10**) pourrait conduire à la formation d'un diol et expliquerait la diminution de la concentration des organosulfates, et en particulier celle d'OS 249 (1).

En réacteur quasi-statique, les processus d'oligomérisation sont observés avec des particules de sulfate d'ammonium même en absence d'acide sulfurique dans nos conditions expérimentales. Ce résultat est très important pour les implications atmosphériques de ces processus. Dans des conditions plus réalistes en chambre de simulation atmosphérique (quelques ppb de COV), ces organosulfates de haut-poids moléculaire n'ont été observés seulement que pour des particules fortement acidifiées. En présence de vapeur d'eau ( $RH = 20$  ou  $50\%$ ), aucun organosulfate de haut-poids moléculaire n'a été observé dans les échantillons prélevés lors des expériences réalisées dans la chambre de simulation atmosphérique. Ainsi, il semblerait que ces organosulfates puissent ne pas se former dans les conditions atmosphériques. Cependant, considérant les très faibles concentrations en organosulfates obtenues dans ces conditions, il est possible que les concentrations des dimères soient inférieures aux limites de détection instrumentale. Ces quelques expériences nécessitent toutefois d'être confirmées et complétées. En effet, des OS de haut-poids moléculaires ont bien été identifiés sur le terrain dans des gouttelettes de nuages (**Pratt et al., 2013**). Ainsi, le rôle de l'eau dans la formation d'organosulfates n'est pas encore clair et des études complémentaires seront nécessaires.

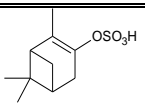
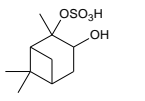
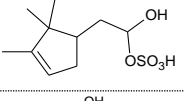
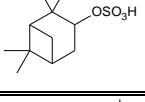
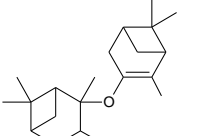
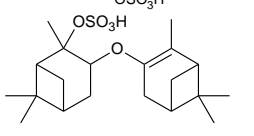
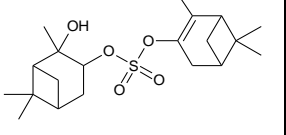
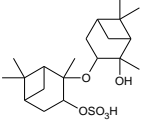
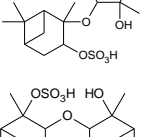
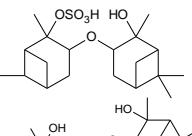
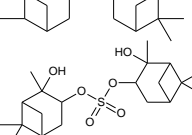
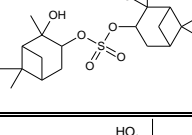
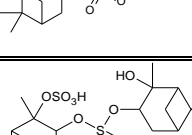
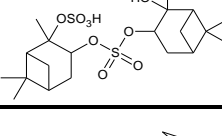
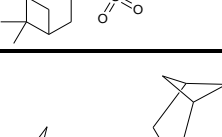
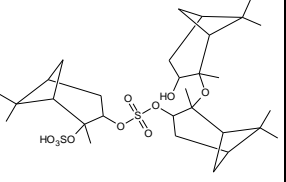
[M-H] <sup>-</sup> ion (m/z)	Formule brute	Erreur relative (ppm)	Tr** (min)	Proposition structurale	Nombre d'isomères	Réacteur quasi-statique			Chambre de simulation atmosphérique				
						FA*	fA*	N*	FA RH = 0%	fA RH = 0%	N RH = 0%	FA RH = 20%	FA RH = 50%
231,0697	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>4</sub> S	0,20	7,4		1	X	-	-	X	-	-	-	-
249,0802	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> O <sub>5</sub> S	0,07	1,9		3	X	X	X	X	X	X	X	X
		1,20	2,4			-	-	-	X	X	X	X	X
		0,73	3,4			X	X	X	X	X	X	X	X
383,1898	C <sub>20</sub> H <sub>31</sub> O <sub>5</sub> S	-4,17	16,9		≥ 3	X	-	-	-	-	-	-	-
		-1,30	20,15			X	-	-	-	-	-	-	-
		0,26	23,3			X	-	-	X	-	-	-	-
401,2003	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>5</sub> S	0,42	17,2		6	X	X	X	X	-	-	-	-
		-0,24	18,7			X	-	-	-	-	-	-	-
		1,41	19,8			X	X	X	X	-	-	-	-
		-1,08	21,3			X	X	X	X	-	-	-	-
		2,49	22,0			X	-	-	X	-	-	-	-
		-0,83	23,1			X	-	-	-	-	-	-	-
481,1571	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	1,06	18,1		2	X	X	X	X	-	-	-	-
		1,24	20,3			X	X	X	X	-	-	-	-
633,2773	C <sub>30</sub> H <sub>49</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	0,47	31,6		≥ 5	X	-	-	X	-	-	-	-

Tableau V. 4. Organosulfates formés lors des expériences avec l'α-pinène oxyde

\* FA : forte acidité, fA : faible acidité, N : sans ajout d'acide sulfurique - \*\* Tr : temps de rétention



### V. 3. 4. Proposition de mécanisme de formation

Le mécanisme, présenté dans la **figure V. 10**, est proposé en considérant l'ensemble des organosulfates mis en évidence dans ce travail sans tenir compte de l'impact de l'humidité relative et de l'acidité des particules. La formation de l' $\alpha$ -pinène oxyde lors de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène est décrite par Berndt et al. (2003).

Dans un premier temps, l' $\alpha$ -pinène oxyde est protoné par  $H^+$  provenant de la dissociation d' $H_2SO_4$  ou de  $NH_4^+$ . OS 249 (1) et OS 249 (2) sont formés à partir de réaction de substitution nucléophile de type 1 ou 2. Ces deux organosulfates sont formés dans des proportions équivalentes dans les expériences effectuées en réacteur quasi-statique, suggérant qu'aucune voie mécanistique n'est favorisée. Des réactions d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde sont présentées à partir d'études précédentes (Iinuma et al., 2009 ; Lal et al., 2012 ; Iinuma et al., 2013). Elles proposent notamment la formation du carvéol et de l'aldéhyde campholénique. Un troisième organosulfate m/z 249 est également observé et pourrait ainsi être formé à partir de la réaction entre l'aldéhyde campholénique et les particules de sulfate d'ammonium. Dans le cas des expériences en chambre de simulation, OS 249 (2) est toujours majoritaire quelles que soient les conditions d'acidité ou d'humidité relative étudiées, en accord avec l'étude d'Iinuma et al. (2009). L'attaque nucléophile de l'ion sulfate sur le carbone tertiaire pourrait être limitée par les réactions d'isomérisation impliquant ce carbocation. Les dimères et trimères observés sont pour la plupart directement issus d'OS 249 (1) et d'OS 249 (2). L'époxyde protoné peut ainsi réagir avec OS 249 (1) et OS 249 (2), déjà formés et présent en phase particulaire, afin de conduire à la formation des DiOS m/z 401. Les DiOS m/z 481 pourraient être formés par substitution nucléophile de la fonction alcool de dimères m/z 401 par  $HSO_4^-$ . Ces composés ne devraient pas être observés dans les conditions ambiantes, car les dialkylsulfates peuvent subir des réactions d'hydrolyse comme expliqué précédemment. En présence de particules fortement acidifiées, des organosulfates de rapport m/z 231 ou m/z 383 peuvent également être formés par déshydratation. L'existence des chemins réactionnels conduisant à la formation de ces organosulfates de haut-poids moléculaires est toutefois discutable en condition atmosphérique. Des études complémentaires seront ainsi nécessaires pour compléter ces résultats. L'ensemble des composés observés dans cette étude montre la complexité des voies de formation d'OS issus d'un composé unique (ici l' $\alpha$ -pinène oxyde) et démontre l'intérêt d'étudier ces réactions en isolant les différents précurseurs d'OS.

265

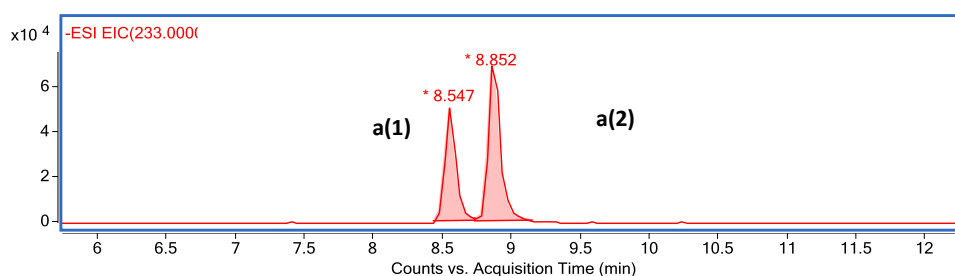
## V. 4. Etude de la formation d'organosulfates issus d'autres précurseurs biogéniques

Dans ce travail, la formation d'organosulfates a également été observée à partir d'autres précurseurs gazeux : l' $\alpha$ -pinène, le pinanediol, l'isopinocamphéol et le myrténal pour différentes conditions d'acidité. Le **tableau V. 1**, présenté en début de ce chapitre, présente les conditions expérimentales dans lesquelles ces expériences de réactivité ont été effectuées ainsi que les organosulfates détectés en phase particulaire. Les paragraphes ci-dessous s'attachent à présenter brièvement les organosulfates mis en évidence au cours de ces expériences.

### V. 4. 1. $\alpha$ -pinène

De nombreux organosulfates dérivés de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène ont été identifiés lors d'études d'oxydation en chambre de simulation atmosphérique (Surratt et al., 2007 ; Surratt et al., 2008), en réacteur à écoulement (Lal et al., 2012), en phase aqueuse (Nozière et al., 2010 ; Bleier et Elrod, 2013) ou sur des échantillons naturels (Iinuma et al., 2007b ; Surratt et al., 2008 ; Kristensen et Glasius, 2011 ; Hansen et al., 2014 ; Ma et al., 2014 ; Kourtchev et al., 2014). Il est donc apparu intéressant d'étudier sa réactivité hétérogène en présence de particules de sulfate d'ammonium en lien avec la problématique de formation des organosulfates dans l'atmosphère. Ces expériences ont pour objectif d'étudier la capacité de la fonction alcène à réagir à la surface des aérosols et conduire à la formation d'organosulfates.

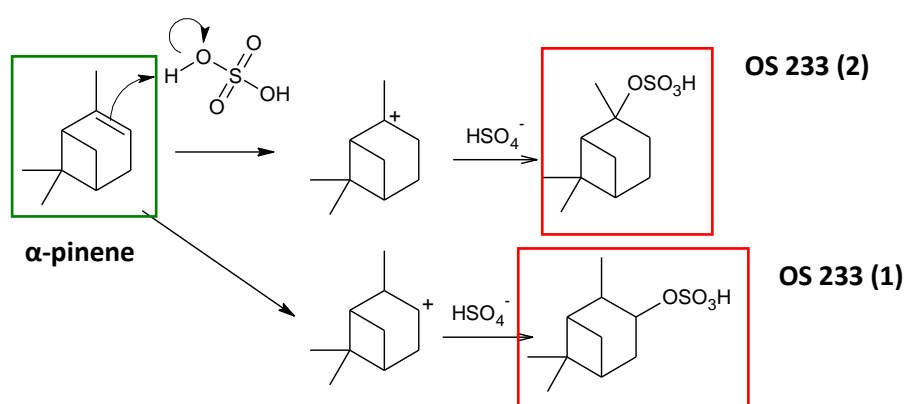
L'analyse des échantillons issus de la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec les particules de sulfate d'ammonium acidifiées a mis en évidence la formation de deux produits de réaction en phase particulaire. Aucun produit n'a été observé en phase gazeuse par PTR-TOF-MS au cours de ces expériences. La **figure V. 11** présente le chromatogramme des ions  $m/z$  233 extraits en conditions de forte acidité.



**Figure V. 11. Chromatogramme des ions extraits  $m/z$  233 d'un échantillon issu de la réaction  $\alpha$ -pinène/particules inorganiques acidifiées  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,03/0,05 M**



favorisée, en accord avec la règle de Markovnikov qui stipule que lors d'une addition électrophile sur une double liaison carbone-carbone, le produit majoritaire est celui issu du carbocation le plus stable. La **figure V. 13** propose un mécanisme réactionnel de formation de ces deux organosulfates m/z 233. Ces composés n'ayant jamais été détectés dans l'aérosol ambiant actuellement, il est apparu intéressant de mener ces expériences dans des conditions plus réalistes en diminuant l'acidité des particules. De plus, compte tenu de la forte réactivité de l' $\alpha$ -pinène avec les oxydants atmosphériques ( $k_{OH} = 5,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{O_3} = 8,4 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{NO_3} = 6,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à 298 K) (**Atkinson et Arey, 2003**), une première approche cinétique de la formation de ces composés a été effectuée dans ce travail afin d'étudier si cette réaction est envisageable en milieu naturel (cf. paragraphe V. 5).

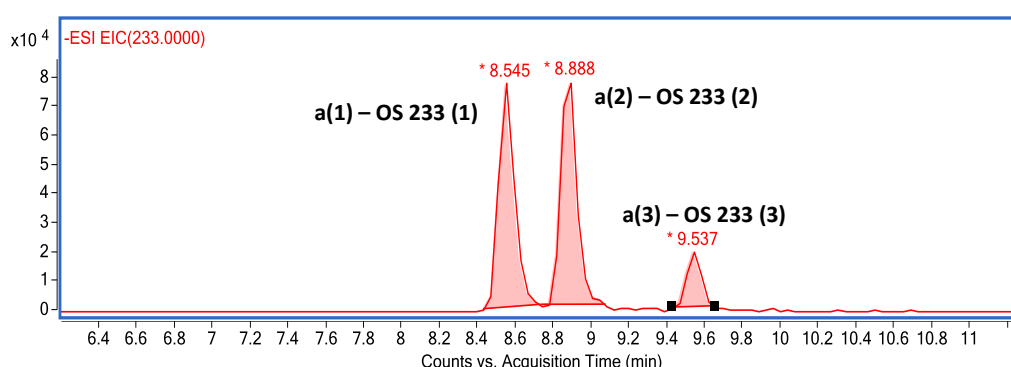


Cependant, ces deux organosulfates OS 233 (1) et OS 233 (2) n'ont pas été observés en « faible acidité », démontrant qu'ils ne sont finalement formés à partir de l' $\alpha$ -pinène que pour des pH très faibles. Par contre, la formation d'OS 249 (1) et OS 249 (2) a été observée suite à la réaction entre l' $\alpha$ -pinène et les particules de sulfate d'ammonium dans les conditions de faible acidité. Aucune explication n'a permis pour l'instant d'élucider les voies de formation de ces deux organosulfates lors de ces expériences, suggérant un effet mémoire d'expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde ou le pinanediol (cf. paragraphe V. 4. 3). Cependant, toutes les précautions ont été prises en changeant l'intégralité des tubes dans le montage expérimental. De plus, aucune trace d' $\alpha$ -pinène oxyde ou de pinanediol n'a été observée dans la phase gazeuse par PTR-TOF-MS et aucun organosulfate n'a été observé dans les blancs analytiques. Ce résultat reste donc difficile à expliquer.

## V. 4. 2. Isopinocamphéol

Il est apparu intéressant d'effectuer des expériences avec un précurseur possédant la fonction alcool, compte tenu des débats sur la formation d'OS dans l'atmosphère à partir de ces composés. Même si historiquement, l'estérification d'un groupement hydroxyle est le premier mécanisme proposé afin d'expliquer la formation d'organosulfates dans l'atmosphère, Minerath et al. (2008) ont montré que la formation d'OS à partir d'alcool était cinétiquement limitée dans des conditions atmosphériques. Dans ce travail, les expériences effectuées avec l'isopinocamphéol comme précurseur gazeux ont conduit à la formation d'organosulfates en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées.

La **figure V. 14** présente le chromatogramme des ions extraits  $m/z$  233 correspondant aux trois isomères  $C_{10}H_{18}O_4S$  formés en phase particulaire au cours de ces expériences. Comme nous pouvons le remarquer, deux de ces produits sont identiques aux organosulfates mis en évidence à partir de l' $\alpha$ -pinène. Le troisième isomère (temps de rétention = 9,5 min) conduit à la formation d'ions fragments  $m/z$  80 et  $m/z$  97 lors de l'analyse en spectrométrie de masse en tandem. L'ion  $m/z$  96 n'a pas été observé lors de la fragmentation de l'ion  $m/z$  233, démontrant que cet organosulfate porte le groupement sulfate sur un carbone primaire ou secondaire.



**Figure V. 14. Chromatogramme des ions extraits  $m/z$  233 d'un échantillon issu de la réaction isopinocamphéol/particules inorganique acidifiée  $(NH_4)_2SO_4/H_2SO_4$  0,03/0,05 M**

La **figure V. 15** propose le mécanisme réactionnel de formation d'OS 233 (1) et d'OS 233 (2) formés au cours des expériences effectuées avec l'isopinocamphéol en présence de particules fortement acidifiées. Les cinétiques de formation de ces deux organosulfates issus de l' $\alpha$ -pinène et de l'isopinocamphéol sont différents (cf. paragraphe V. 5) selon le précurseur gazeux utilisé, suggérant des mécanismes différents. Ainsi, le chemin réactionnel ne passe pas, a priori, par des intermédiaires alcéniques, formés par déshydratation. Dans ce cas, une réaction de substitution nucléophile de type  $SN_1$ , suivie d'un réarrangement vers un carbocation tertiaire est proposée pour expliquer la

formation d'OS 233 (2). La formation d'OS 233 (1), avec le groupement sulfate sur un carbone secondaire, pourrait être formée par des réactions de substitution  $SN_1$  ou  $SN_2$ . Cependant, seul OS 233 (3) a été observé lors des expériences effectuées en conditions de « faible acidité », démontrant l'impact de l'acidité sur les voies de formation d'OS 233 (1) et OS 233 (2), en accord avec les précédents résultats obtenus pour l' $\alpha$ -pinène. Les informations structurales issues du spectre de fragmentation ne nous permettent pas de proposer une voie mécanistique en accord avec les impacts de l'acidité sur la formation de ce produit. Szűcs-Balázs et al., (2012) proposent de nombreuses voies de réarrangement possibles pour les carbocations terpéniques dont la plupart sont tertiaires. Or, OS 233 (3) est un organosulfate dont le groupement sulfate est porté par un carbone secondaire. Ainsi aucun mécanisme de formation d'OS 233 (3), formé quelles que soient les conditions d'acidité étudiées, n'a pu être proposé dans ce travail compte tenu des incertitudes sur l'identification structurale de ce composé. Il serait intéressant de se focaliser sur la synthèse de cet organosulfate pour confirmer son identification structurale par exemple par résonance magnétique nucléaire (RMN).

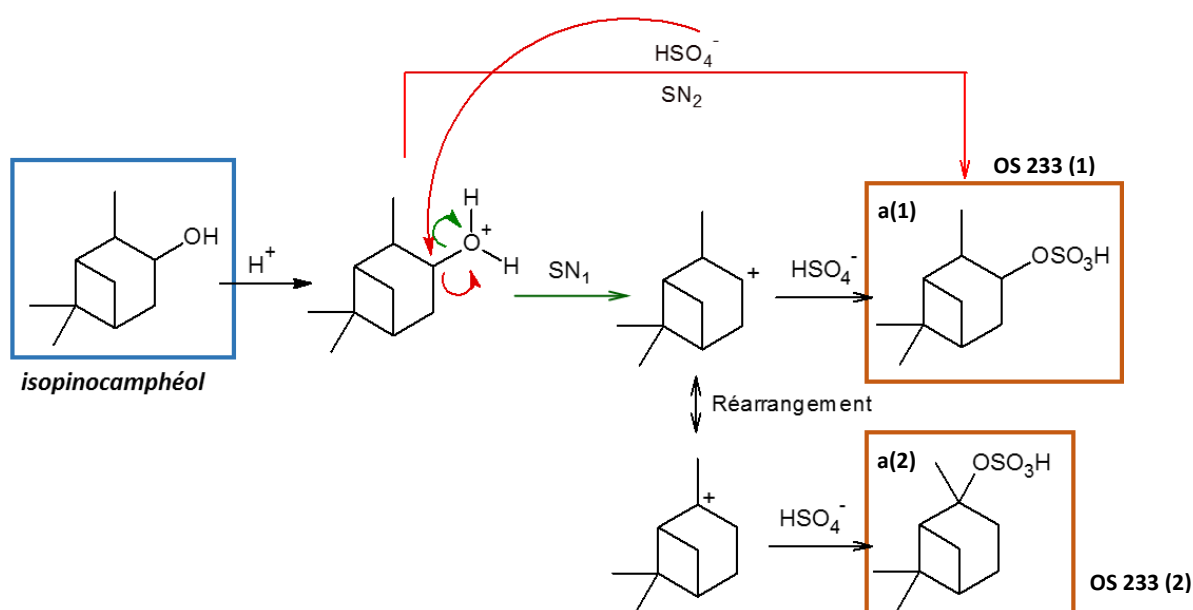


Figure V. 15. Proposition de mécanisme de formation d'organosulfates issus de l'isopinocampheol

### V. 3. 3. Pinanediol

Parmi, les produits d'oxydation incriminés dans les voies de formation des organosulfates, Surratt et al., (2008) proposent que le pinanediol, composé formé lors de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène par le radical OH, pourrait être impliqué dans les voies de formation des organosulfates  $m/z$  249. C'est

pourquoi il est apparu intéressant, en complément des expériences avec l' $\alpha$ -pinène oxyde, d'étudier ce composé et son lien dans les mécanismes de formation des OS.

Le pinanediol s'est avéré être également un précurseur d'OS dans nos conditions expérimentales, conduisant à la formation de deux organosulfates  $m/z$  249, observés précédemment avec l' $\alpha$ -pinène oxyde. Ainsi, cette étude confirme, pour la première fois, que le pinanediol est un intermédiaire possible pour expliquer la formation d'OS 249 (1) et OS 249 (2), observés dans de nombreuses études sur le terrain (Surratt et al., 2008 ; Kristensen et al., 2011 ; Iinuma et al., 2013 ; Hansen et al., 2014 ; Kourtchev et al., 2014). Cependant, les quantités d'OS formées à partir de ce précurseur sont nettement inférieures à celles observées lors des expériences avec l' $\alpha$ -pinène oxyde (Voir paragraphe V. 5. 4). Cette observation montre l'intérêt de ce montage réactionnel pour la comparaison directe de deux précurseurs dans des conditions expérimentales contrôlées et comparables. Ces organosulfates ont été détectés dans les différentes conditions d'acidité utilisées dans ce travail. La figure V. 16 propose un mécanisme de formation d'OS 249 (1) et d'OS 249 (2) formés à partir du pinanediol. Le groupement hydroxyle protoné est un bon groupement partant dans les réactions nucléophiles. Ainsi, les organosulfates peuvent être formés soit par attaque directe de  $\text{HSO}_4^-$  sur l'intermédiaire protoné ( $\text{S}_\text{N}2$ ), soit par réaction de substitution  $\text{S}_\text{N}1$  en passant par un carbocation tertiaire.

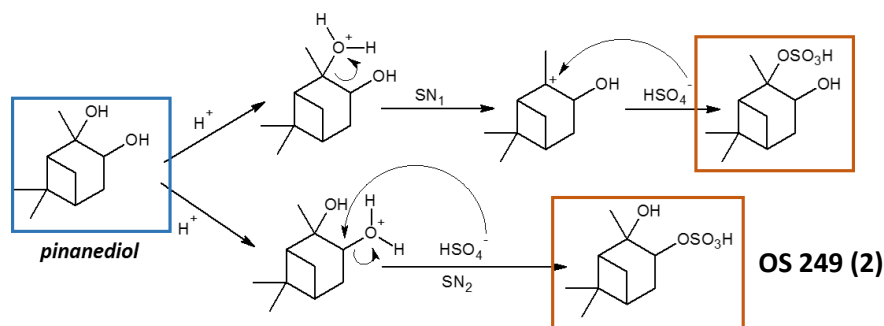


Figure V. 16. Proposition de mécanisme de formation d'organosulfates issus du pinanediol

### V. 3. 4. Myrténal

Le myrténal a été choisi en tant que modèle des aldéhydes terpéniques, considérés parmi les produits majoritaires de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène dans la troposphère (Glasius et al., 1997). La formation d'OS a également été observée lors des expériences effectuées avec le myrténal dans nos conditions expérimentales. Ces expériences ont montré la formation d'OS 249 (1) et d'OS 249 (2) déjà observés avec l' $\alpha$ -pinène oxyde et le pinanediol. Dans ce travail, le mécanisme de formation de



ces deux organosulfates à partir du myrténal n'a pu être déterminé, aussi des études complémentaires seront nécessaires. En effet, selon Surratt et al. (2007) et Ligio et Li (2006), les mécanismes de formation d'OS à partir de dérivés aldéhydiques impliquent la formation d'un ion oxonium suivie par l'attaque nucléophile de  $\text{HSO}_4^-$ . Ce mécanisme impliquerait la formation d'OS m/z 247 pour le myrténal. Or, aucun ion moléculaire m/z 247 n'a été observé lors de ces expériences de réactivité. Il est possible qu'un réarrangement de cet aldéhyde conjugué par catalyse acide puisse expliquer la formation des deux organosulfates m/z 249. A noter qu'aucun effet mémoire provenant d'expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde ou le pinanediol n'a été observé par PTR-TOF-MS. De même, aucun organosulfate n'a été observé dans les blancs de réactivité. De plus, la pureté du flacon de myrténal a été vérifiée par GC/MS et n'a montré aucune présence d'impureté. La formation de ces produits n'est donc pas un artefact. De plus, la formation de ces deux organosulfates m/z 249 a également été observée lors d'une expérience réalisée dans CESAM.

Dans les conditions de forte acidité, la formation d'OS 249 (1) est majoritaire par rapport à la formation d'OS 249 (2). En effet, la proportion de ce composé est supérieure à 90 % dans ces conditions expérimentales (cf. paragraphe V. 5). Cette observation suggère une substitution nucléophile de type  $\text{S}_{\text{N}}1$  passant par un carbocation tertiaire comme intermédiaire réactionnel. Par contre, lors des expériences conduites en conditions de faible acidité, ces deux organosulfates ont été formés dans les mêmes proportions (annexe 5), démontrant que l'acidité des particules favorise l'une des deux voies réactionnelles.

#### Bilan :

Ces résultats ont montré que, dans nos conditions expérimentales, les réactions des cinq précurseurs étudiés amènent à la formation d'organosulfates. En accord avec les différentes études citées précédemment, deux organosulfates m/z 249, considérés comme des traceurs de la formation d'OS issus de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène, ont été observés à partir des expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde. Ces organosulfates ont également été observés dans les cas des expériences réalisées avec le myrténal ou le pinanediol. Pour la première fois, des organosulfates m/z 233 ont été observés suite à la réaction de l' $\alpha$ -pinène avec des particules de sulfate d'ammonium acidifiées (2 isomères formés) ou lors des expériences effectuées avec l'isopinocamphéol (3 isomères formés). Les profils temporels de ces composés formés à partir des différents précurseurs gazeux considérés sont présentés ci-dessous.

## V. 5. Evolution temporelle

Les organosulfates ont été quantifiés dans ce travail à l'aide de l'acide camphor sulfonique comme étalon de substitution. Les quantités d'oligomères formées sont présentées dans ce travail à titre indicatif afin de montrer l'évolution temporelle de ces composés dans nos conditions expérimentales. Cette synthèse s'attache à présenter principalement les variations temporelles obtenues lors des expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde. Les variations temporelles des autres précurseurs seront présentées plus brièvement et comparées entre-elles afin d'identifier les voies mécanistiques privilégiées de formation des organosulfates.

### V. 5. 1. Etude en réacteur en présence de particules fortement acidifiées

#### V. 5. 1. a. Présentation générale du modèle utilisé

Pour rappel, l'ensemble des expériences ont été effectuées en réacteur dans des conditions cinétiques de pseudo-premier ordre en maintenant la concentration de COV constante tout au long de l'expérience. Comme discuté ci-dessous, les quantités d'organosulfates formés sont proportionnelles avec le temps de réaction dans les conditions de forte acidité et sur la gamme de temps étudiée. Ainsi, dans ces conditions, la concentration des réactifs particuliers (ions  $H^+$ , ions sulfate) varie probablement peu. Leur concentration peut donc être considérée comme constante et l'équation cinétique peut ainsi être simplifiée à un pseudo-ordre zéro où la vitesse de réaction dépend uniquement de la constante cinétique d'ordre zéro notée ici  $k_{app}$ . Dans ce cas-là, la vitesse de formation des organosulfates reste constante tout au long de l'expérience dans cette gamme de temps. La formation de l'époxyde protoné correspond à l'étape cinétiquement limitante (**Lal et al., 2012**).

L'équation cinétique peut être décrite par la relation suivante :

$$v = k[COV][H^+] = \frac{d[OS]}{dt} \quad (1)$$

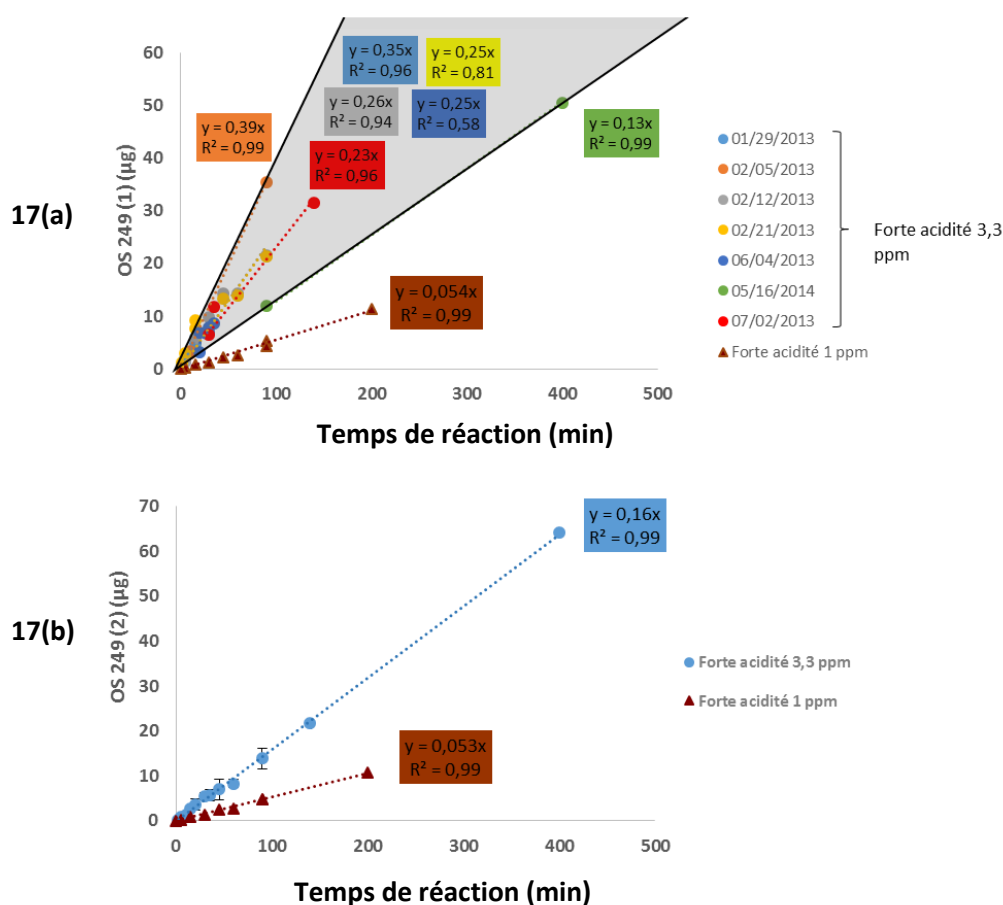
Si ordre zéro, avec  $[COV] = \text{constante}$  et  $[H_2SO_4] = \text{constante}$

$$\frac{d[OS]}{dt} = k_{app} \quad (2)$$

$$[OS] = k_{app} \times t \quad (3)$$

### V. 5. 1. b. $\alpha$ -pinène oxyde

Comme présenté dans le **tableau V. 1**, 45 expériences ont été réalisées dans ce travail afin d'étudier la cinétique de formation des organosulfates issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde en présence de particules fortement acidifiées. La **figure V. 17** présente l'évolution temporelle des organosulfates m/z 249 formés au cours de ce travail dans les conditions de « forte acidité » pour des concentrations de 3,3 et 1,0 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde.



**Figure V. 17. Variations temporelles d'OS 249 (1) et d'OS 249 (2)**

Ces points expérimentaux ont été décrits par l'équation cinétique présentée précédemment. Ainsi, dans nos conditions expérimentales et sur la gamme de temps considérée, les quantités d'organosulfates formés sont proportionnelles au temps de réaction. Une très bonne répétabilité est obtenue dans la quantification d'OS 249 (2) pour ces 45 expériences. Le rapport entre les deux pentes pour ce composé (**Figure V. 17b**) correspond aux incertitudes près aux rapports des deux concentrations utilisées, démontrant que, dans ces conditions, la formation d'OS est directement

proportionnelle à la concentration en précurseur gazeux. La pente de la droite obtenue variant proportionnellement avec la concentration d' $\alpha$ -pinène oxyde, cela suggère que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse de réaction est constante et peut être décrite par une cinétique de pseudo-ordre zéro où l' $\alpha$ -pinène oxyde est renouvelé constamment dans la cellule de réaction et la quantité de sulfates disponible pour réagir est en large excès. Ces conditions représentent ainsi un cas limite. Les points expérimentaux pourraient également suivre en fait une courbe exponentielle mais être situés dans sa partie initiale. De plus grandes variabilités sont observées dans la quantification d'OS 249 (1) comme on peut le voir sur la **Figure IV. 17a**. Malgré les précautions mises en place dans le développement de ce nouveau dispositif expérimental, un paramètre ayant probablement une influence dans la formation de ce composé ne semble pas parfaitement maîtrisé. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ces variations. L'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est une molécule très hygroscopique, aussi il est possible que malgré l'étape de séchage des particules, le comportement hygroscopique des particules soit différent selon l'humidité relative de l'atmosphère du laboratoire. Ainsi, les propriétés des particules pourraient être modifiées lors de la mise en place du filtre dans le réacteur et pourraient impacter le mécanisme de formation de OS 249 (1). Une plus grande variabilité de la réponse analytique pour ce composé peut également être supposée. Cependant, nous pouvons remarquer que ces données peuvent également être décrites par des droites en isolant chaque journée de réactivité (**Figure V. 17a**). Ces deux organosulfates sont formés dans des proportions identiques aux incertitudes près pour les expériences effectuées à une concentration de 1 ppm en  $\alpha$ -pinène oxyde. Tenant compte de la variabilité pour OS 249 (1) pour les 45 expériences effectuées pour une concentration de 3,3 ppm en  $\alpha$ -pinène, une conclusion identique peut être proposée, démontrant qu'aucune des deux voies réactionnelles ne semble privilégiée. Iinuma et al. (2009) ont observé une proportion plus importante de l'organosulfate OS 249 (2) dans leur étude, suggérant un rôle prépondérant des produits d'isomérisation dans le mécanisme réactionnel qui limite la formation du composé portant le groupement sulfate sur le carbone tertiaire.

Il est également intéressant de constater que les dimères identifiés dans ce travail sont formés dès les premières minutes de réaction et que leur concentration augmente proportionnellement avec le temps dans les conditions de « forte acidité » sur la gamme de temps étudiée (cf. Article 2). Ces observations suggèrent que, dans ces conditions particulières de pseudo-ordre zéro, les cinétiques de formation de ces dimères ne sont pas influencées par les quantités d'OS 249 (1) ou d'OS 249 (2). Ainsi ces premières observations montrent que les dimères sont formés dans les mêmes temps que la formation de produits de première génération. Des observations similaires ont été rapportées dans des études relatant la formation de dimères issus de l'oxydation de l' $\alpha$ -pinène (avec un suivi

✓ **Cas des organosulfates m/z 249**

18(a)

Quantités OS 249 (1) formées (en ng)

pinanediol  
myrténal  
 $\alpha$ -pinène oxyde

$y = (54,93 \pm 1,66) x$   
 $R^2 = 0,99$

$y = (5,08 \pm 0,17) x$   
 $R^2 = 0,98$

$y = (2,36 \pm 0,10) x$   
 $R^2 = 0,98$

Temps (en min)

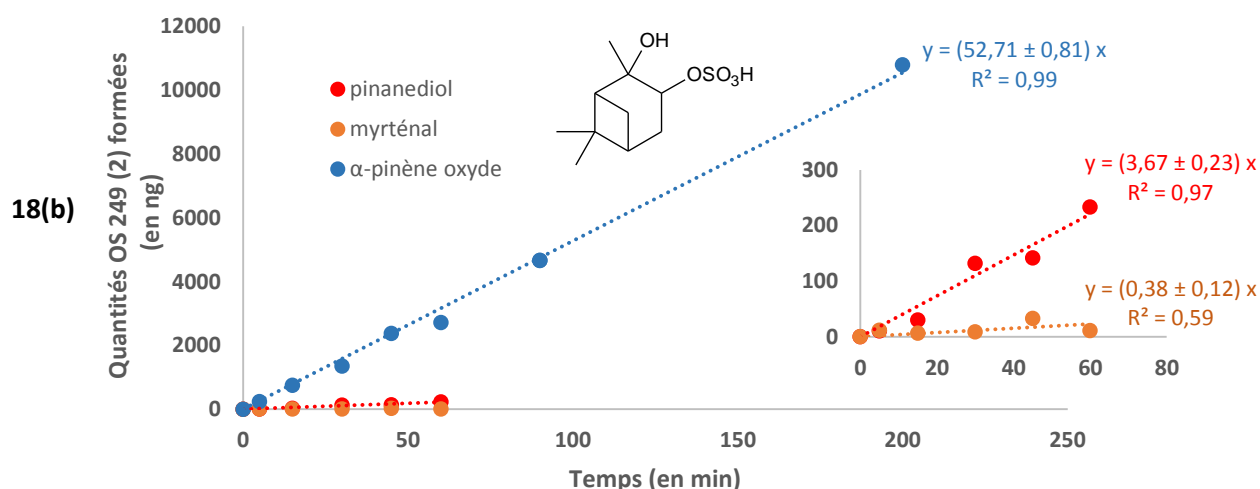


Figure V. 18. Variations temporelles des concentration d'OS 249 (1) (18a) et d'OS 249 (2) (18b) lors des réactions entre les particules  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,03/0,05 M) et l' $\alpha$ -pinène oxyde, le myrténal ou le pinanediol

#### ✓ Cas des organosulfates m/z 233

La **figure V. 19** présente les variations temporelles traduisant la formation des trois isomères OS 233 formés lors des expériences de réactivité entre les particules de sulfate d'ammonium acidifiée et l' $\alpha$ -pinène ou l'isopinocamphéol ([COV] = 1,0 ppm). Les comportements cinétiques de formation d'OS 233 (1) et OS 233 (2) sont très différents selon le précurseur gazeux considéré. En effet, de même que pour la formation des organosulfates de masse molaire 250  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , les points expérimentaux issus des expériences de réactivité avec l'isopinocamphéol peuvent être décrits par une droite montrant que les différents réactifs sont en excès et que la vitesse de réaction reste constante dans la gamme de temps étudiée. Il est intéressant de remarquer que les valeurs de  $k_{\text{app}}$  pour OS 233 (1) et OS 233 (2) formés, par l'isopinocamphéol sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le myrténal ou le pinanediol. Un équilibre pourrait limiter les formations d'OS 233 (1) et OS 233 (2) dans le cas des expériences avec l' $\alpha$ -pinène puisque le plateau observé ne peut être expliqué par une consommation des réactifs particulières au cours de la réactivité (même composition chimique que pour les expériences avec l'isopinocamphéol). Dans ce dernier cas, les données peuvent être décrites par une exponentielle de pseudo-premier ordre dont l'équation est présentée ci-dessous.

$$[\text{OS}] = [\text{OS}]_{\infty} \times (1 - e^{-k't}) \quad (4)$$

Ces observations laissent supposer des chemins réactionnels différents pour expliquer la formation d'OS 233 (1) et d'OS 233 (2) à partir de l' $\alpha$ -pinène ou de l'isopinocamphéol. Dans les deux cas, la formation d'OS 233 (2), dont le groupement sulfate est porté par un carbone tertiaire, est privilégiée.

La formation d'un intermédiaire réactionnel de type carbocation tertiaire plus stable qu'un carbocation secondaire peut expliquer cette observation. OS 233 (3) est formé dès les premières minutes mais nous n'observons pas de tendance nette dans la cinétique de formation de ce composé.

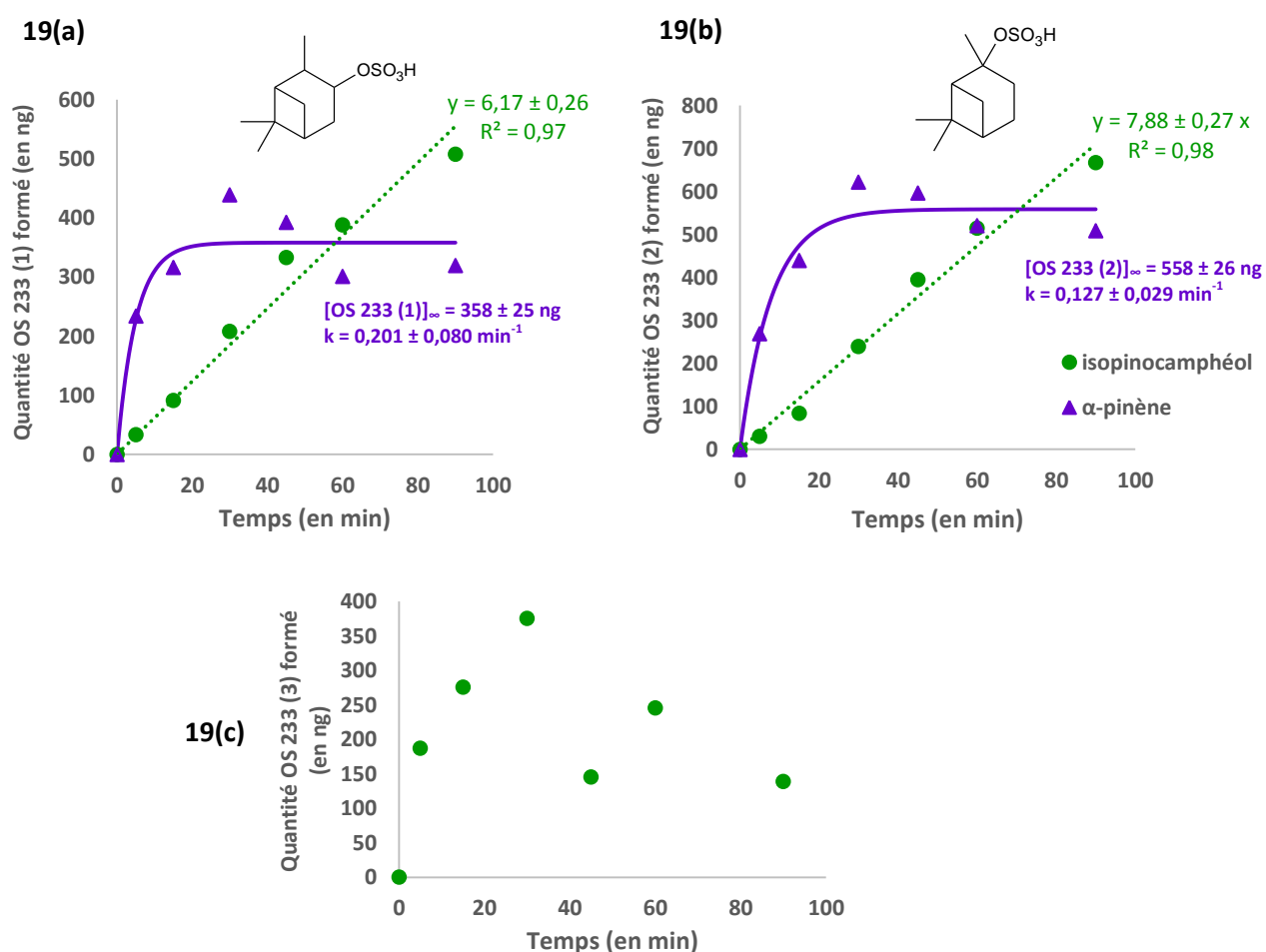
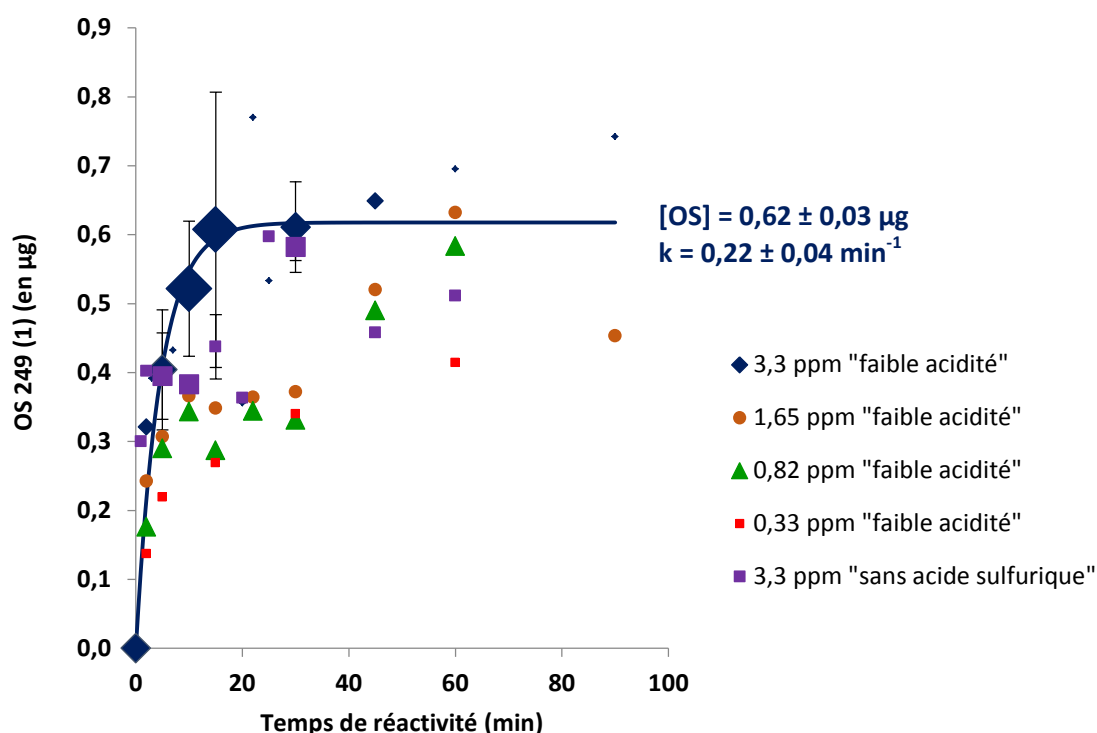


Figure V. 19. Variations temporelles d'OS 233 (1) (19a), d'OS 233 (2) (19b) et d'OS 233 (3) (19c) lors des expériences entre les particules  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  (0,03/0,05 M) et l' $\alpha$ -pinène ou l'isopinocampheol

## V. 5. 2. Etude en réacteur en présence de particules faiblement ou non acidifiées

Dans les conditions de « faible acidité et « sans ajout d'acide sulfurique », les résultats observés sont plus complexes. Les quantités d'organosulfates formés sont beaucoup plus faibles, en particulier

pour les composés de haut-poids moléculaire, et sont proches des limites de détection instrumentales. Il est donc difficile de décrire les variations temporelles compte tenu de la variabilité observée entre les différentes expériences. Néanmoins, il est intéressant de noter, que les dimères  $m/z$  401 et  $m/z$  481 ont été observés quelles que soient les conditions d'acidité démontrant qu'une forte acidité n'est pas nécessaire dans les processus d'oligomérisation des organosulfates. Ce résultat est très important pour les implications atmosphériques de la réaction étudiée. La **figure V. 20** présente les variations temporelles pour OS 249 (1) pour différentes concentrations gazeuses en  $\alpha$ -pinène oxyde en « faible acidité » et « sans ajout d'acide sulfurique ».



**Figure V. 20.** Variation temporelle de OS 249 (1) pour les expériences réalisées en conditions de « faible acidité » et en conditions « neutre » - La taille des points est proportionnelle au poids

Au total, 43 expériences ont été effectuées pour une concentration de 3,3 ppm d' $\alpha$ -pinène oxyde, permettant de décrire la variation temporelle des OS en conditions de « faible acidité ». Ces résultats ont permis de mettre en évidence que la formation d'OS est limitée dans les conditions de faible acidité dès 15-20 minutes puisque nous pouvons observer la présence d'un plateau. La valeur du plateau représente la concentration maximale d'OS formés dans nos conditions expérimentales. En confrontant le mécanisme proposé sur la **figure V. 10** et ces données temporelles, plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce plateau : limitation de la réaction par la quantité



de protons disponibles, consommation des organosulfates formés pour la formation de di- et trimères... Concernant la description de la cinétique de formation d'OS 249 (1), un modèle simple a été proposé en premier approche. Il propose une variation temporelle décrite par une exponentielle de premier ordre selon l'équation suivante :

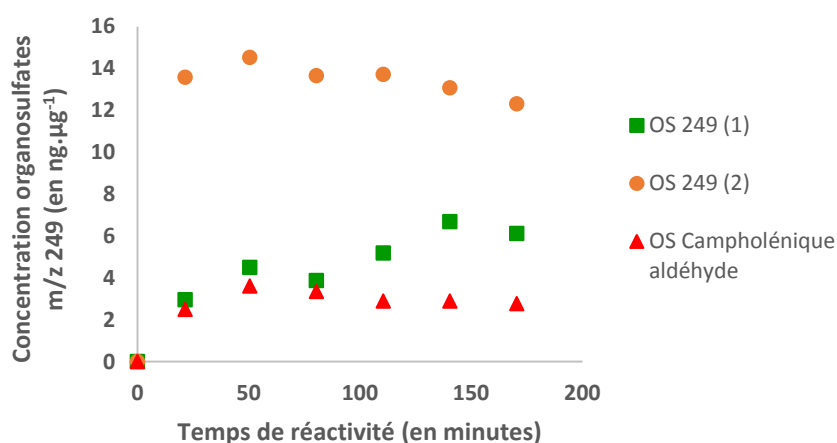
$$[\text{OS}] = [\text{OS}]_{\infty} \times (1 - e^{-k't}) \quad (5)$$

Toutefois, les expériences effectuées à différentes concentrations d' $\alpha$ -pinène oxyde ne sont pas toutes cohérentes avec ce modèle. La simulation des courbes ne peut par exemple pas être effectuée avec le même  $[\text{OS}]_{\infty}$ . Ainsi, il est difficile d'en déduire une constante cinétique de second ordre en divisant simplement par la concentration en précurseur gazeux. Des expériences supplémentaires seront donc nécessaires afin de décrire en détail les différentes étapes cinétiques de formation d'OS issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde dans ces conditions. Il serait également intéressant, en s'appuyant sur ces premiers résultats, de mener une étude de simulation pour mieux comprendre ce mécanisme réactionnel complexe. En effet, les comportements cinétiques semblent être très complexes, compte tenu du nombre de produits formés et donc des compétitions entre les différents chemins réactionnels.

La variabilité observée dans la quantification d'OS 249 (2) (**cf. Annexe 5**) rend difficile la description des variations temporelles des concentrations de ce composé, suggérant qu'un paramètre (non maîtrisé dans nos expériences) joue un rôle clef dans sa formation dans des conditions de faible acidité. La surface spécifique des particules pourrait jouer un rôle primordial. Il est intéressant de noter la superposition des courbes effectuées à différentes concentrations d' $\alpha$ -pinène oxyde pour les premières minutes de réactivité. La vitesse de réaction diminue ensuite en particulier pour les plus faibles concentrations étudiées. En absence d'acide sulfurique ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ; 0,06 M), les variations temporelles observées sont comparables, montrant que la protonation par un ion  $\text{H}^+$  provenant de  $\text{NH}_4^+$  est équivalente à celle en conditions de « faible acidité ». Compte tenu de ces premiers résultats, il n'est pas possible de proposer des constantes cinétiques de formation d'OS dans nos conditions expérimentales. La description des tendances apporte, cependant, des premiers éléments à la compréhension des comportements cinétiques des voies de formation des OS. Les variations temporelles observées en condition « faible acidité » pour les 4 autres précurseurs gazeux étudiés dans ce travail de thèse sont présentées dans l'**annexe 5**.

### V. 5. 3. Etude en chambre de simulation atmosphérique : $\alpha$ -pinène oxyde

Un prélèvement sur filtre, toutes les 25 minutes, a permis de suivre l'évolution de la concentration particulaire en organosulfates au cours du temps lors des expériences effectuées dans CESAM. La **figure V. 21** présente le profil temporel décrivant la formation d'OS lors de l'expérience effectuée avec des particules de sulfate d'ammonium (0,06 M). Les concentrations en OS sont indiquées en  $\text{ng} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  de particules, afin de tenir compte de la dilution dans la chambre, due aux prélèvements nécessaires des différents instruments connectés, puisqu'elles sont calculées en fonction de la quantité de particules restantes dans la chambre au moment du prélèvement. Il est intéressant de remarquer que les organosulfates se forment rapidement dès les premières minutes de réaction pour atteindre une valeur seuil dès le second prélèvement. Les concentrations de ces composés sont stables dans nos conditions expérimentales, aux incertitudes près, et les organosulfates ne semblent pas réagir ou être dégradés. Seul OS 249 (1) semble continuer à se former le long des trois heures de réaction mais sa vitesse de formation diminue nettement après 30 minutes. Les variations temporelles sont très semblables pour les autres expériences, ne démontrant pas d'impacts de l'acidité sur la formation d'organosulfates dans ces conditions expérimentales. Cependant, pour les expériences 5 et 6 effectuées dans des conditions humides, la quantification des composés dans les filtres F<sub>1</sub>-F<sub>6</sub> a été difficile voire impossible car les concentrations sont très proches des limites de quantification.

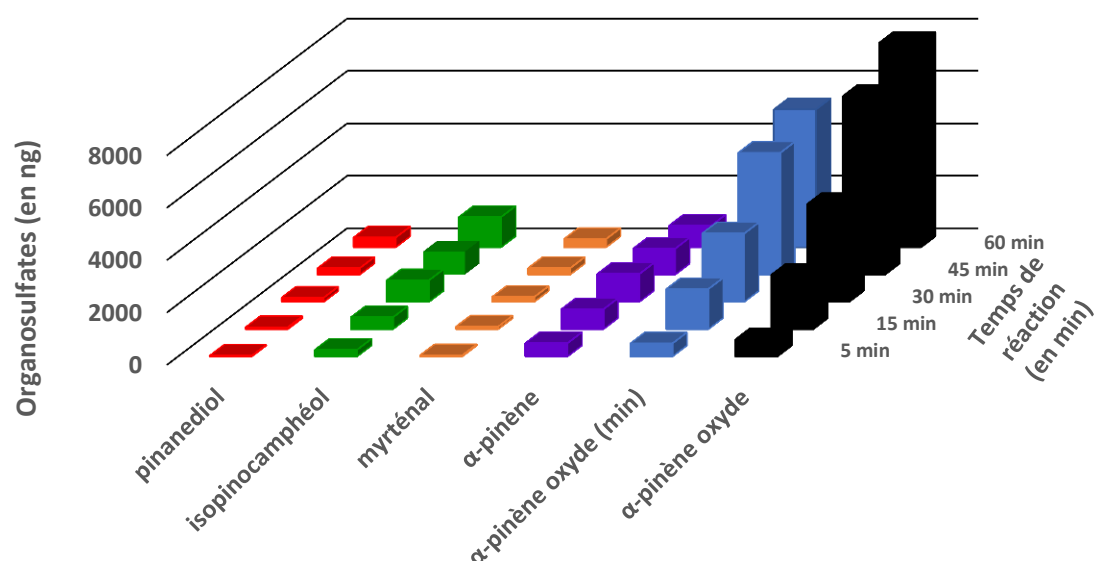


**Figure V. 21.** Variations temporelles des concentrations des trois organosulfates m/z 249 au cours des 3 heures de réactivité dans CESAM en conditions « neutre »

#### V. 5. 4. Rendement global

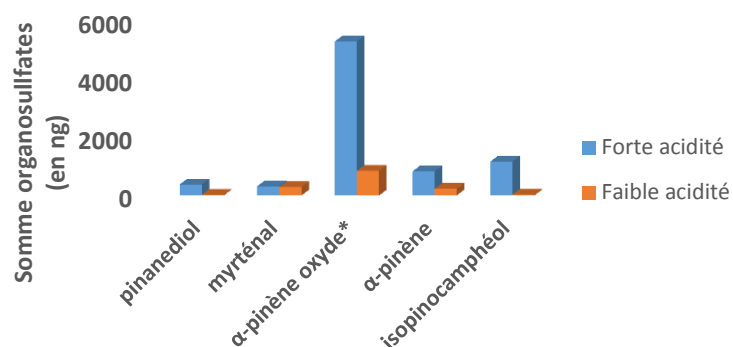
Le nouveau montage expérimental développé au laboratoire a l'avantage d'être relativement simple et facile à mettre en œuvre. Il permet de réaliser un grand nombre d'expériences en faisant varier les conditions expérimentales (concentration de l'espèce en phase gazeuse, composition chimique des particules...) pour identifier les produits de réaction, tester l'influence des paramètres environnementaux et permettre ainsi de comparer et d'élucider les mécanismes mis en jeu.

Ce paragraphe s'attache à comparer la somme des concentrations en organosulfates formés à partir des 5 précurseurs gazeux sachant que ces expériences ont été réalisées dans des conditions similaires. La **figure V. 22** met en évidence que la formation d'OS à partir de l' $\alpha$ -pinène oxyde est favorisée par rapport aux 4 autres précurseurs. L'histogramme en bleu (notée « min » sur la figure V. 22) représente la somme d'OS 249 (1) et d'OS 249 (2) formés lors des expériences avec l' $\alpha$ -pinène oxyde. L'histogramme en noir représente la somme des OS en tenant compte des dimères et trimères sachant que la quantification de ces produits présente de nombreuses incertitudes. Cette étude montre que la fonction époxyde est une voie de formation d'OS privilégiée par rapport aux fonctions alcène, alcool, diol ou aldéhyde dans le cas des produits d'oxydation de l' $\alpha$ -pinène étudiés. De nombreuses études ont également mis en évidence que les composés époxydes tels que l'IEPOX, le  $\beta$ -pinène oxyde, le limonène oxyde ou encore le MBO-époxyde sont des voies de formation importantes des organosulfates dans l'atmosphère (Iinuma et al., 2009 ; Minerath et al., 2009a ; Minerath et al., 2009b ; Surratt et al., 2010 ; Darer et al., 2011 ; McNeill et al., 2012 ; Lal et al., 2012 ; Wang et al., 2012 ; Nguyen et al., 2014a ; Zhang et al., 2014).



**Figure V. 22. Variations temporelles de la somme des organosulfates formés pour chaque COV étudié en condition de forte acidité – (min) : en tenant compte seulement de la quantification d’OS 249 (1) et d’OS 249 (2)**

La **figure V. 23** démontre clairement l’impact de l’acidité des particules sur la quantité d’organosulfates formés dans ces expériences dans des conditions identiques ([COV] = 1 ppm, temps de réactivité = 1 heure). Les rendements en OS sont nettement plus importants dans les conditions de forte acidité que ceux dans les conditions de faibles acidités pour le pinanediol, l’α-pinène oxyde, l’α-pinène ou l’isopinocampheol, démontrant clairement que les formation d’OS sont favorisées en condition acide. Ces observations sont en accord avec de nombreuses études sur la formation des organosulfates (**Surratt et al., 2008 ; Iinuma et al., 2009 ; Zhang et al., 2012b**). Cependant, aucune tendance nette n’a été observée dans les expériences effectuées avec le myrténal, suggérant que les voies de formation des organosulfates m/z 249 ne sont pas catalysés en condition acide. En effet, quel que soit le temps de réaction considéré, la quantité d’OS formés était similaire dans les deux conditions d’acidité étudiées dans ce travail.



**Figure V. 23. Impact de l'acidité sur la formation d'organosulfates dans les expériences réalisées en réacteur quasi-statique**

\* Aucune expérience n'a été réalisée pour une concentration de 1 ppm d'α-pinène oxyde. Afin de discuter de l'impact de l'acidité pour ce précurseur, nous avons décidé de comparer les quantités d'OS formés avec les expériences effectués à 0,82 ppm d'α-pinène oxyde en conditions de faible acidité.

Ces études en réacteur quasi-statique nécessitent la confrontation et la comparaison à des études plus réalistes, étape indispensable afin de proposer et valider les différentes voies réactionnelles. Il serait très intéressant de poursuivre cette étude en étudiant la formation d'organosulfates à partir des 4 autres précurseurs gazeux dans des conditions plus réalistes afin de valider leur formation dans les conditions atmosphériques. La complexité des processus étudiés dans ce travail montre également la nécessité de simplifier le milieu réactionnel. L'originalité et la force de l'approche développée au cours de ce travail résident dans l'analyse chimique complète du milieu réactionnel. Le suivi de la phase gazeuse étant réalisé, en ligne, par spectrométrie de masse à transfert protonique et la composition chimique des particules étant caractérisée, après réaction, par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse.

# ***Conclusions et perspectives***



## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse s'est inscrit dans l'objectif général de contribuer à documenter les processus de formation et de vieillissement de l'aérosol organique secondaire (AOS). La problématique identifiée étant celle du rôle de la réactivité à l'interface gaz-particule dans le transfert du carbone organique de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Face à ces questions émergentes au cœur de la problématique de l'aérosol atmosphérique, l'objectif de ce travail de thèse était de mener à bien des études cinétiques et mécanistiques des processus de formation des organosulfates à l'interface gaz-particules. Ce choix a notamment été motivé par le fait que la formation d'OS a été identifiée comme potentiellement importante en terme de transfert de carbone en phase condensée. En effet, de nombreuses études ont montré que les organosulfates étaient des composés ubiquistes au sein de l'aérosol atmosphérique ou dans les gouttelettes de pluies, de nuages ou de brouillards. Les composés organiques volatils d'origine biogénique ont été identifiés comme des précurseurs importants de ces composés dans l'atmosphère. Certains mécanismes réactionnels ont été proposés dans la littérature impliquant directement des composés oxygénés. Considérant la complexité chimique de l'AOS et des réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère, il est apparu indispensable de simplifier le milieu réactionnel en étudiant directement chaque réaction individuellement. Ainsi, ce travail a eu pour objectif de documenter la formation d'organosulfates dans l'atmosphère à partir de produits d'oxydation de COV. Le choix de l' $\alpha$ -pinène s'est avéré judicieux, compte tenu de la richesse de la littérature associée à ce composé, de ses taux d'émissions dans l'atmosphère et de ses rendements de formation d'AOS et d'organosulfates mais également du fait de la disponibilité commerciale de certains de ses produits d'oxydation. La caractérisation à l'échelle moléculaire des phases gazeuse et particulaire et la simplification du milieu réactionnel a permis de proposer des mécanismes de formation des organosulfates pour chaque précurseur étudié dans cette étude.

Un nouveau dispositif expérimental a été développé et optimisé au laboratoire. Le principe de ce montage est d'exposer des particules modèles déposées sur un filtre dans un réacteur quasi-statique à un flux continu de COV dans des conditions cinétiques de pseudo-premier ordre. Les différentes étapes du protocole expérimental élaboré au cours de ce travail de thèse ont fait l'objet d'une validation complète (génération de particules inorganiques modèles, conservation des particules, quantification des COV par PTR-TOF-MS, ...). Le montage développé a l'avantage d'être relativement simple et facile à mettre en œuvre. Il permet donc de réaliser un grand nombre d'expériences en faisant varier les conditions expérimentales (concentration en phase gazeuse, composition chimique



des particules, acidité, ...) afin d'étudier différentes problématiques à l'interface gaz-particule, d'identifier les produits de réaction, de tester l'influence de différents paramètres environnementaux comme l'humidité relative ou l'acidité du milieu et ainsi d'élucider les mécanismes réactionnels mis en jeu. Une méthodologie analytique dédiée à l'identification et la quantification des organosulfates formés au cours des différentes expériences de réactivité a été développée et validée pour la première fois dans notre laboratoire, au cours de ce travail de thèse. La méthode de quantification est basée sur un double étalonnage interne. Les particules ont été extraites par ultrasons en utilisant l'acétonitrile comme solvant d'extraction. Le développement analytique a permis d'obtenir des rendements supérieurs à 80 % pour la totalité des échantillons analysés dans ce travail de thèse. La séparation et la détection des analytes ont été effectuées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC/MS et LC/QTOF/MS).

Une expérience d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées a été réalisée, dans le cadre d'une collaboration avec Jean-François Doussin et Aline Gratien (LISA, Université Paris-Est Créteil), dans la chambre de simulation atmosphérique CESAM. Les nombreux produits identifiés en phase gazeuse et en phase particulaire, susceptibles de conduire à la formation d'OS, ont confirmé l'intérêt de la méthodologie mise en place au cours de ce travail de thèse pour une meilleure compréhension des processus d'intérêt.

Les expériences menées en réacteur quasi-statique ont permis de mettre en évidence la formation d'organosulfates pour les cinq précurseurs gazeux ( $\alpha$ -pinène,  $\alpha$ -pinène oxyde, myrténal, isopinocamphéol et pinanediol) étudiés dans ce travail de thèse :

- ✓ De nombreux organosulfates ont ainsi été identifiés lors des expériences effectuées en présence d' $\alpha$ -pinène oxyde. Cette étude a confirmé la formation de deux organosulfates de masse molaire  $250 \text{ g.mol}^{-1}$ , identifiés dans de précédentes études en laboratoire ou sur le terrain. De plus, de nombreux dimères ( $M = 384 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M = 402 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $M = 482 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et trimères ( $M = 634 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont également été identifiés dans ce travail pour la première fois. Les dimères organosoufrées ont été observés dans différentes conditions d'acidité, mettant en évidence le rôle potentiellement important des processus d'oligomérisation dans la problématique des organosulfates.
- ✓ Les expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène et l'isopinocamphéol ont montré la formation d'organosulfates de masse molaire  $234 \text{ g.mol}^{-1}$ . Ces isomères ont également été observés pour la première fois dans cette étude.

- ✓ Enfin, cette étude a montré que les deux organosulfates de masses molaire  $250 \text{ g.mol}^{-1}$  étaient également formés par réactivité hétérogène entre des particules de sulfate d'ammonium acidifiées et le pinanediol ou le myrténal.

Au total, plus de 20 organosulfates ont été observés dans ce travail de thèse dont la plupart pour la première fois, démontrant le rôle important de l' $\alpha$ -pinène et de ses produits d'oxydation dans les voies de formation des organosulfates dans l'atmosphère. Les structures de ces organosulfates ont été déterminées par analyse des spectres de fragmentation obtenus en LC/QTOF/MS.

Le comportement linéaire des variations de concentrations des deux isomères OS 249 (1) et OS 249 (2), formés lors des expériences effectuées avec l' $\alpha$ -pinène oxyde en présence de particules de sulfate d'ammonium/acide sulfurique ( $0,03/0,05 \text{ M}$ ), a été observé dans nos conditions expérimentales. Compte tenu du renouvellement de la phase gazeuse et de la composition chimique des particules modèles, les concentrations des différents réactifs restent constantes dans ces conditions expérimentales. Ces données expérimentales ont ainsi pu être décrites par un modèle cinétique simple de pseudo-ordre zéro. Des résultats similaires ont été obtenus pour les monomères organosoufrés formés dans ces mêmes conditions en utilisant le pinanediol, le myrténal ou l'isopinocamphéol comme précurseur gazeux. Il a ainsi été montré que l' $\alpha$ -pinène oxyde était un intermédiaire réactionnel privilégié dans la formation des OS, comparé aux autres précurseurs avec des constantes cinétique de formation d'organosulfates de pseudo-ordre zéro plus élevées. En effet, les processus étudiés sont respectivement 11 et 23 fois plus rapides que dans le cas du myrténal et du pinanediol pour la formation d'OS 249 (1). De même pour la formation d'OS 249 (2), la constante de vitesse de pseudo-ordre zéro de l' $\alpha$ -pinène oxyde est respectivement 14 et 139 fois plus importante que celle mesurés pour le pinanediol et le myrténal. Les constantes de vitesse de formation d'OS 233 (1) et OS 233 (2) formés lors des expériences réalisées en présence d'isopinocamphéol sont également inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles déterminées pour l' $\alpha$ -pinène oxyde. Ces expériences ont également mis en évidence un comportement cinétique différent pour les organosulfates formés par l' $\alpha$ -pinène dans des conditions similaires, pouvant être décrit par une exponentielle de pseudo-premier ordre, atteignant un plateau après un certains temps de réaction. Vu que la composition de la phase particulaire reste similaire aux autres expériences et que le précurseur gazeux est renouvelé tout au long de l'expérience, seul un équilibre ou une voie mécanistique supplémentaire et compétitive peuvent expliquer ce type de comportement dans ces conditions expérimentales.

Le montage expérimental, développé dans ce travail, associé à des méthodologies analytiques adaptées, est robuste et simple à mettre en œuvre; il a permis de comparer la réactivité de ces

différents précurseurs gazeux dans des conditions contrôlées. Les résultats obtenus montrent tout l'intérêt de ce montage pour identifier les voies de formation des organosulfates en multipliant les expériences dans des conditions répétables.

Les expériences effectuées en présence de particules de sulfate d'ammonium faiblement acidifiées ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06/0,005 M) ou sans ajout d'acide sulfurique ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06 M) ont consisté en une étape intermédiaire permettant d'étudier la formation de ces composés dans des conditions plus réalistes. Elles ont confirmé la formation d'organosulfates pour ces 5 précurseurs gazeux dans les différentes conditions expérimentales étudiées. L'identification et la quantification des organosulfates ont montré ici le rôle majeur de l'acidité sur les voies et les rendements de formation de ces composés dans l'atmosphère. Par exemple, les trimères organosoufrés n'ont pas été observés en conditions de « faible acidité » et « sans ajout d'acidité » démontrant le rôle joué par l'acidité dans les processus d'oligomérisation de ces composés. Les produits de réactions de l' $\alpha$ -pinène sont différents selon le pH de la phase condensée. De même OS 233 (1) et OS 233 (2) ont été seulement observés dans les conditions de « forte acidité ». A l'exception des expériences effectuées avec le myrténal, les rendements en organosulfates mesurés sont beaucoup plus faibles si on diminue la concentration d'acide sulfurique dans la solution aqueuse permettant de générer les particules modèles. La capacité de  $\text{NH}_4^+$  à initier les réactions de formation d'OS a également été démontrée dans ce travail de thèse. Une étude détaillée de la formation d'OS issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde a été entreprise pour déterminer les cinétiques de formation de ces composés en conditions de « faible acidité » ou « sans ajout d'acide sulfurique ». Dans ces conditions, la formation d'OS est limitée et peut être décrite en première approche par une exponentielle de pseudo-premier ordre. Cependant, des expériences supplémentaires seront nécessaires afin de décrire en détail les différents étapes cinétiques de formation d'OS issus de l' $\alpha$ -pinène oxyde, compte tenu du nombre de produits formés et donc des compétitions potentielles entre les différents chemins réactionnels possibles. En effet, à ce stade de l'étude cinétique, il nous a paru préférable de ne proposer que des constantes cinétiques apparentes car il est nécessaire de compléter ce jeu de données pour valider le modèle choisi et affiner la dépendance du mécanisme réactionnel à certains paramètres environnementaux tels que l'acidité des particules.

L'approche expérimentale mise en œuvre ici permet de balayer un très grand nombre de conditions opératoires et de sélectionner les conditions de travail pertinentes pour des expériences plus proches des conditions atmosphériques mais aussi souvent plus lourdes à réaliser, en termes financier, humain et instrumental. Néanmoins, les données cinétiques et mécanistiques obtenues doivent tout de même être confrontés à des résultats tirés d'expériences effectuées dans des conditions plus réalistes, tels que celles provenant des chambres de simulation atmosphérique.

Compte tenu des résultats obtenus en réacteur quasi-statique, des expériences en chambre de simulation atmosphérique ont été effectuées pour l' $\alpha$ -pinène oxyde, précurseur qui a conduit aux rendements de formation d'organosulfates les plus importants et à la formation de dimères et trimères organosoufrés mis en évidence ici pour la première fois. Ces expériences en conditions plus réalistes ont confirmé la formation d'OS 249 (1) et OS 249 (2) quelles que soient les conditions d'acidité ou d'humidité relative étudiées. La formation d'un troisième organosulfate OS 249 (3), issu de l'aldéhyde campholénique, montre que les produits d'isomérisation de l' $\alpha$ -pinène oxyde peuvent également contribuer à la formation d'OS dans l'atmosphère. La formation de dimères et de trimères a également été mise en évidence en chambre atmosphérique mais seulement en présence de particules d'ensemencement fortement acidifiées et en conditions sèches. Les expériences effectuées en conditions humides (RH = 20 et 50 %) ont montré une diminution significative de la formation d'organosulfates. Aucun oligomère organosoufré n'a été mis en évidence dans ces conditions, montrant l'impact de l'humidité relative sur les processus d'oligomérisation. Cependant, les concentrations en monomères observées dans ces conditions étaient très faibles, aussi est-il possible que les quantités de dimères formées dans ces conditions aient été inférieures aux limites de détection instrumentales.

Les résultats de ce travail de thèse permettent de mettre en évidence la formation d'OS dans des conditions contrôlées et répétables à partir de 5 fonctions chimiques différentes démontrant l'implication atmosphérique de l' $\alpha$ -pinène et de ses produits d'oxydation dans la problématique du transfert de carbone en phase condensée. Ainsi, de nombreux alcools, aldéhydes, époxydes et diols formés dans l'atmosphère par des réactions d'oxydation de COV sont susceptibles de conduire à la formation d'OS en présence de sources de soufres et de sulfates. Cependant, la réaction des époxydes semblent constituer une voie privilégiée de formation d'OS dans l'atmosphère. De plus, la formation des OS mis en évidence selon cette voie a été confirmée par des expériences effectuées dans CESAM. Des nouveaux organosulfates ont été mis en évidence pour la première fois dans ce travail. Il a également été montré que les paramètres environnementaux tels que l'acidité des particules et l'humidité relative ont un impact direct sur les mécanismes de formation des organosulfates dans l'atmosphère.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses :

- ✓ Dans un premier temps, il conviendra de poursuivre l'étude cinétique de formation d'OS à partir de l' $\alpha$ -pinène oxyde afin de confirmer les premières tendances identifiées, le but étant de déterminer des constantes cinétiques extrapolables aux conditions atmosphériques afin de les intégrer dans les modèles de chimie transport.

- ✓ Dans un second temps, il sera intéressant de confirmer l'ensemble des résultats mis en évidence dans ce travail pour les 4 autres précurseurs gazeux ( $\alpha$ -pinène, myrténal, pinanediol et isopinocamphéol) par des expériences en chambre de simulation atmosphérique en proposant des conditions plus proches des conditions atmosphériques. Ceci permettrait de déterminer plus finement les mécanismes réactionnels mis en jeu dans les processus étudiés.
- ✓ Il sera également essentiel d'étudier les réactions de formation d'OS en présence d'un mélange de précurseurs, pour en comparer les résultats avec ceux obtenus pour des réactions isolés.
- ✓ L'étape ultime des expériences en laboratoire est de confronter les résultats obtenus lors de campagnes de prélèvements afin de vérifier que les processus identifiés en laboratoire sont bien extrapolables aux conditions atmosphériques. Le projet LANDEX, mené actuellement au laboratoire, vise à étudier la formation des aérosols organiques secondaires en lien avec les émissions biogéniques de la forêt landaise. La recherche d'organosulfates lors des prélèvements dans la forêt des Landes est une perspective intéressante : même si peu de sources anthropiques émettent du soufre dans cette région, la proximité de l'océan atlantique représente des conditions particulières pour étudier ces processus atmosphériques. En effet, l'interaction entre les sulfates, émis par l'océan, et les COVB émis par la forêt des Landes, composé à 95 % de pins maritimes ; il paraît ainsi pertinent de rechercher dans le cadre du projet LANDEX, les composés mis en évidence au laboratoire au cours de ce travail de thèse.

# ***Références***



# Références

- Albrecht B. A. (1989). *Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness*. Science, **245**, 1227-1230.
- Alfarra M. R., Hamilton J. F., Wyche K. P., Good N., Ward M. W., Carr T., Barley M. H., Monks P. S., Jenkin M. E., Lewis A. C. et McFiggans G. B (2012). *The effect of photochemical ageing and initial precursor concentration on the composition and hygroscopic properties of  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol*. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**, 6417-6436.
- Altieri K. E., Turpin B. J. et Seitzinger S. P. (2009). *Oligomers, organosulfates, and nitrooxy organosulfates in rainwater identified by ultra-high resolution electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 2533-2542.
- Alvarado A., Tuazon E. C., Aschmann S. M., Atkinson R. et Arey J. (1998). *Products of the gas phase reactions of  $O(^3P)$  atoms and  $O_3$  with  $\alpha$ -pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene*. Journal of Geophysical Research, **103**, 25541-25551.
- Andreae M. O et Gelencsér A. (2006). *Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols*. Atmospheric Chemistry and Physics, **6**, 3131-3148.
- Atkinson R., Aschmann S. M., Arey J. et Tuazon E. C. (1994a). *Formation yields of epoxides from the gas-phase reactions of  $O_3$  with a series of alkenes*. International Journal of Chemical Kinetics, **26**, 945-950.
- Atkinson R., Arey J., Aschmann S. M. et Tuazon E. C. (1994b). *Formation of  $O(^3P)$  atoms and epoxides from the gas-phase reactions of  $O_3$  with isoprene*. Research on Chemical Intermediates, **20**, 385-394.
- Atkinson R. et Arey J. (2003). *Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review*. Atmospheric Environment, **37** (2), S197-S219.
- Atkinson R. (2007). *Rate constants for the atmospheric reactions of alkoxy radicals: an updated estimation method*. Atmospheric Environment, **41**, 8468-8485.
- Attygalle A. B., Garcia-Rubio S., Ta J. et Meinwald J. (2001). *Collisionally-induced dissociation mass spectra of organic sulfate anions*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, **4**, 498-506.
- Baltaretu C. O., Lichtman E. I., Hadler A. B. et Elrod M. J. (2009). *Primary atmospheric oxidation mechanism for toluene*. Journal of Physical Chemistry A, **113**, 221-230.
- Barnes I., Hjorth J. et Mihalopoulos N. (2006). *Dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide and their oxidation in the atmosphere*. Chemical reviews, **106**, 940-975.
- Barsanti K. C., Carlton A. G. et Chung S. H. (2013). *Analyzing experimental data and model parameters: implications for predictions of SOA using chemical transport models*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 12073-12088.
- Bateman A. P., Walser M. L., Desyaterik Y., Laskin J., Laskin A. et Nizkorodov S. A. (2008). *The effects of solvent on the analysis of secondary organic aerosol using electrospray ionization mass spectrometry*. Environmental Science and Technology, **42**, 7341-7346.



- Berndt T., Böge O. et Stratmann F. (2003). *Gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene: gaseous products and particle formation*. *Atmospheric Environment*, **37**, 3933-3945.
- Birdsall A. W., Zentner C. A. et Elrod M. J. (2013). *Study of the kinetics and equilibria of the oligomerization reactions of 2-methylglyceric acid*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 3097-3109.
- Bleier D. B. et Elrod M. (2013). *Kinetics and thermodynamics of atmospherically relevant aqueous phase reactions of  $\alpha$ -pinene oxide*. *Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 4223-4232.
- Bliefert C. et Perraud R. (2001). *Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets*. De Boeck.
- Calvo A. I., Alves C., Castro A., Pont V., Vicente A. M. et Fraile R. (2013). *Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues*. *Atmospheric Research*, **120-121**, 1-28.
- Camredon M., Hamilton J. F., Alam M. S., Wyche K. P., Carr T., White I. R., Monks P. S., Richard A. R. et Bloss W. J. (2010). *Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark  $\alpha$ -pinene ozonolysis*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 2893-2917.
- Carlton A. G., Wiedinmyer C. et Kroll J. H. (2009). *A review of secondary organic aerosol (SOA) formation from isoprene*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 4987-5005.
- Chacon-Madrid H. J. et Donahue N. M. (2011). *Fragmentation vs. functionalization: chemical aging and organic aerosol formation*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 10553-10563.
- Chan M. N., Surratt J. D., Claeys M., Edgerton E. S., Tanner R. L., Shaw S. L., Zheng M., Knipping E. M., Eddingsaas N. C., Wennberg P. O. et Seinfeld J. H. (2010). *Characterization and quantification of isoprene-derived epoxydiols in ambient aerosol in the southeastern United States*. *Environmental Science and Technology*, **44**, 4590-4596.
- Chan M. N., Surratt J. D., Chan A. W. H., Schilling K., Offenberg J. H., Lewandowski M., Edney E. O., Kleindienst T. E., Jaoui M., Edgerton E. S., Tanner R. L., Shaw S. L., Zheng M., Knipping E. M. et Seinfeld J. H. (2011). *Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -caryophyllene*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 1735-1751.
- Chan K. M., Huang D. D., Li Y. J., Chan M. N., Seinfeld J. H. et Chan C. K. (2013). *Oligomeric products and formation mechanisms from acid-catalyzed reactions of methyl vinyl ketone on acidic sulfate particles*. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **70**, 1-18.
- Claeys M., Graham B., Vas G., Wang W., Vermeylen R., Pashynska V., Cafmeyer J., Guyon P., Andreae M. O., Artaxo P. et Maenhaut W. (2004). *Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene*. *Science*, **303**, 1173-1176.
- Claeys M., Szmigielski R., Kourtchev I., Van der Veken P., Vermeylen R., Maenhaut W., Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Offenberg J. H. et Edney E. O. (2007). *Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of  $\alpha$ -pinene*. *Environmental Science and Technology*, **41**, 1628-1634.
- Claeys M., Iinuma Y., Szmigielski R., Surratt J. D., Blockhuys F., Van Alsenoy C., Böge O., Sierau B., Gomez-Gonzalez Y., Vermeylen R., Van der Veken P., Shahgholi M., Chan A. W. H., Herrmann H., Seinfeld J. H. et Maenhaut W. (2009). *Terpenylic acid and related compounds from the oxidation of  $\alpha$ -pinene: Implications for new particle formation and growth above forest*. *Environmental Science and Technology*, **43**, 6976-6982.

- Claeys M., Szmigielski R., Vermeylen R., Wang W., Shalamzari M. S. et Maenhaut W. (2013). *Tracers for biogenic secondary organic aerosol from  $\alpha$ -pinene and related monoterpenes: an overview. Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities*, Springer.
- Cocker III D. R., Clegg S. L., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2001). *The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol, Part I:  $\alpha$ -pinene/ozone system*. Atmospheric Environment, **35**, 6049-6072.
- Darer A. I., Cole-Filipiak N. C., O'Connor A. E. et Elrod M. J. (2011). *Formation and stability of atmospherically relevant isoprene-derived organosulfates and organonitrates*. Environmental Science and Technology, **45**, 1895-1902.
- Davidson C. I., Phalen R. F. et Solomon P. A. (2005). *Airborne particulate matter and human health: a review*, Aerosol Science and Technology, **39**, 737-749.
- Day D. A., Liu S., Russell L. M. et Ziemann P. J. (2010). *Organonitrate group concentrations in submicron particles with high nitrate and organic fractions in coastal southern California*. Atmospheric Environment, **44**, 1970-1979.
- Delmas R., Mégie G. et Peuch V. H. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*. Belin.
- Drozd G. T., Woo J. L. et McNeill V. F. (2013). *Self-limited uptake of  $\alpha$ -pinene oxide to acidic aerosol: the effects of liquid-liquid phase separation and implications for the formation of secondary organic aerosol and organosulfates from epoxides*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 8255-8263.
- Eddingsaas N. C., VanderVelde D. G. et Wennberg P. O. (2010). *Kinetics and products of the acid-catalyzed ring-opening of atmospherically relevant butyl epoxy alcohols*. Journal of Physical Chemistry A, **114**, 8106-8113.
- Eddingsaas N. C., Loza C. L., Yee L. D., Seinfeld J. H. et Wennberg P. O. (2012).  *$\alpha$ -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO<sub>x</sub> environments*. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**, 6489-6504.
- Farmer D. K., Matsunaga A., Docherty K. S., Surratt J. D., Seinfeld J. H., Ziemann P. J. et Jimenez J. L. (2009). *Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry*. Proceedings of the National Academy of Sciences, **107**, 6670-6675.
- Finlayson-Pitts B. J. et Pitts J. N. (1986). *Atmospheric chemistry, fundamentals and experimental techniques*. Wiley Interscience Editions, New York.
- Finlayson-Pitts B. J. et Pitts J. N. (1997). *Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles*. Science, **276**, 1045-1051.
- Finlayson-Pitts B. J. et Pitts J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press.
- Fowler D., Pilegaard K., Sutton M. A., Ambus P., Raivonen M., Duyzer J., Simpson D., Fagerli H., Fuzzi S., Schjoerring J. K., Granier C., Neftel A., Isaksen I. S. A., Laj P., Maione M., Monks P. S., Burkhardt J., Daemmgen U., Neiryneck J., Personne E., Wichink-Kruit R., Butterbach-Bahl K., Flechard C., Tuovinen J. P., Coyle M., Gerosa G., Loubet B., Altimir N., Gruenhage L., Ammann C., Cieslik S., Paoletti E., Mikkelsen T. N., Ro-Poulsen H., Cellier P., Cape J. N., Horvath L., Loreto F.,

- Niinemets U., Palmer P. I., Rinne J., Misztal P., Nemitz E., Nilsson D., Pryor S., Gallagher M. W., Vesala T., Skiba U., Brüggemann N., Zechmeister-Boltenstern S., Williams J., O'Dowd C., Facchini M. C., de Leeuw G., Flossman A., Chaumerliac N. et Erisman J. W. (2009). *Atmospheric composition change: ecosystems-atmosphere interactions*. Atmospheric Environment, **43**, 5193-5267.
- Frossard A. A., Shaw P. M., Russell L. M., Kroll J. H., Canagaratna M. R., Worsnop D. R., Quinn P. K. et Bates T. S. (2011). *Springtime arctic haze contributions of submicron organic particles from European and Asian combustion sources*. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, **116**, D05205.
- Froyd K. D., Murphy S. M., Murphy D. M., De Gouw J. A., Eddingsaas N. C. et Wennberg P. O. (2010). *Contribution of isoprene-derived organosulfates to free tropospheric aerosol mass*. Proceedings of the National Academy of Sciences, **50**, 21360-21365.
- Fu T.-M., Jacob D. J., Wittrock F., Burrows J., Vrekoussis M. et Henze D. (2008). *Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols*. Journal of Geophysical Research, **113**, D15303.
- Fuentes J. D., Lerdau M., Atkinson R., Baldocchi D., Bottenheim J. W., Ciccioli P., Lamb B., Geron C., Gu L., Guenther A., Sharkey T. D. et Stockwell W. (2000). *Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review*. Bulletin of the American Meteorological Society, **81**, 1537-1575.
- Fuzzi S., Andreae M., Huebert B. J., Kulmala M., Bind T. C., Doherty S. J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.-M., Lohmann U., Pöschl U. et Russell L. M. (2006). *Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change*. Atmospheric Chemistry and Physics, **6**, 2017-2038.
- Galloway M. M., Chhabra P. S., Chan A. W. H., Surratt J. D., Flagan R. C., Seinfeld J. H. et Keutsch F. N. (2009). *Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 3331-3345.
- Gao S., Ng N. L., Keywood M., Varutbangkul V., Bahreini R., Nenes A., He J., Yoo K. Y., Beauchamp J. L., Hodyss R. P., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2004). *Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol*. Environmental Science and Technology, **38**, 6582-6589.
- Gao S., Hall IV W. A. et Johnston M. V. (2010). *Molecular composition of monoterpene secondary organic aerosol at low mass loading*. Environmental Science and Technology, **44**, 7897-7902.
- Gaston C. J., Riedel T. P., Zhang Z., Gold A., Surratt J. D., Thornton J. A. (2014). *Reactive uptake of an isoprene-derived epoxydiols to submicron aerosol particles*. Environmental Science and Technology, **48**, 11178-11186.
- Glasius M., Calogirou A., Jensen N. R., Hjorth J. et Nielsen C. J. (1997). *Kinetic study of gas phase reactions of pinonaldehyde and structurally related compounds*. International Journal of Chemical Kinetics, **29**, 527-533.
- Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Di Bella D., Jensen N. R., Hjorth J., Kotzias D. et Larsen B. R. (2000). *Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone*. Environmental Science and Technology, **34**, 1001-1010.

- Gómez-González Y., Surratt J. D., Cuyckens F., Szmigielski R., Vermeylen R., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Blockhuys F., Alsenoy C. V., Maenhaut W. et Claeys M. (2008). *Characterization of organosulfate from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-)electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Mass Spectrometry, **43**, 371-382.
- Gómez-González Y., Wang W., Vermeylen R., Chi X., Neirynck J., Janssens I. A., Maenhaut W. et Claeys M. (2012). *Chemical characterization of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol*. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**, 125-138.
- Griffin R. J., Cocker D. R., Seinfeld J. H. et Dabdub D. (1999). *Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons*. Geophysical Research Letters, **26**, 2721-2724.
- Goldstein A. H. et Galbally I. (2007). *Known and unexplored organic constituents in the Earth's atmosphere*. Environmental Science and Technology, **41**, 1514-1521.
- Guenther A., Karl T., Harley P., Wiedinmyer C., Palmer P. I. et Geron H. (2006). *Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)*. Atmospheric Chemistry and Physics, **6**, 3181-3210.
- Guo H., Xu L., Bougiatioti A., Cerully K. M., Capps S. L., Hite J. R., Carlton A. G., Lee S.-H., Bergin M. H., Ng N. L., Nenes A. et Weber R. J. (2014). *Particle water and pH in the southeastern United States*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **14**, 27143-27193.
- Hallquist M., Wenger J. C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N. M., George C., Goldstein A. H., Hamilton J. F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M. E., Jimenez J. L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., McFiggans G., Mentel Th. F., Monod A., Prévôt A. S. H., Seinfeld J. H., Surratt J. D., Szmigielski R. et Wildt J. (2009). *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol : current and emerging issues*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 5155-5236.
- Hamilton J. F., Lewis A. C., Carey T. J., Wenger J. C., Borrás i García E. et Muñoz A. (2009). *Reactive oxidation products promote secondary organic aerosol formation from green leaf volatiles*. Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 3815-3823.
- Hamilton J. F., Alfara M. R., Robinson N., Ward N. W., Lewis A. C., McFiggans G. B., Coe H. et Allan D. (2013). *Linking biogenic hydrocarbons to biogenic aerosol in the Borneo rainforest*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 11295-11305.
- Hansen A. M. K., Kristensen K., Nguyen Q. T., Zare A., Cozzi F., Nojgaard J. K., Skov H., Brandt J., Christensen J. H., Ström J., Tunved P., Krejci R. et Glasius M. (2014). *Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels*. Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **14**, 4745-4785.
- Harrison R. M. et Yin J. (2000). *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?* Science of the Total Environment, **249**, 85-101.
- Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y., et Prather K. A. (2011a). *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 1: single particle atmospheric observations in Atlanta*. Environmental Science and Technology, **45**, 5105-5111.

- Hatch L. E., Creamean J. M., Ault A. P., Surratt J. D., Chan M. N., Seinfeld J. H., Edgerton E. S., Su Y. et Prather K. A. (2011b). *Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry – Part 2: temporal variability and formation mechanisms.* Environmental Science and Technology, **45**, 8648-8655.
- Hawkins J. E. et Armstrong G. T. (1954). *Physical and thermodynamic properties of terpenes. III. The vapor pressures of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene.* Journal of the American Chemical Society, **76**, 3756-3758.
- Hawkins L. N., Russell L. M., Covert D. S., Quinn P. K. et Bates T. S. (2010). *Carboxylic acids, sulfates, and organosulfates in processed continental organic aerosol over the southeast Pacific Ocean during VOCALS-Rex 2008.* Journal of Geophysical Research, **115**, D13201.
- He Q. F., Ding X., Wang X., Yu J. Z., Fu X. X., Liu T. Y., Zhang Z., Xue J., Chen D. H., Zhong L. J. et Donahue N. M. (2014). *Organosulfates from pinene and isoprene over the Pearl River Delta, South China: Seasonal variation and implication in formation mechanisms.* Environmental Science and Technology, **48**, 9236-9245.
- Herrmann H. (2003). *Kinetic of aqueous phase reactions relevant for atmospheric chemistry.* Chemical Reviews, **103**, 4691-4716.
- Hilal S. H., Karickhoff S. W. et Carreira, L. A. (2003). *Prediction of the vapor pressure boiling point, heat of vaporization and diffusion coefficient of organic compounds.* QSAR Combinatorial Science, **22**, 565-574.
- Hodzic A., Jimenez J. L., Madronich S., Canagaratna M. R., DeCarlo P. F., Kleinman L. et Fast J. (2010). *Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation.* Atmospheric Chemistry and Physics, **10**, 5491-5514.
- Hoffmann T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. *Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons.* Journal of Atmospheric Chemistry, **26**, 189-222.
- Hoffmann T., Bandur R., Marggraf U. et Linscheid M. (1998). *Molecular composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/ $O_3$  reactions: Implications for new particle formation processes.* Journal of Geophysical Research, **103**, 25569-25578.
- Hoyle C. R., Boy M., Donahue N. M., Fry J. L., Glasius M., Guenther A., Hallar A. G., Hartz K. H., Petters M. D., Petaja T., Rosenoern T. et Sullivan A. P. (2011). *A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosols.* Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 321-343.
- Hu K. S., Darer A. I. et Elrod M. J. (2011). *Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates.* Atmospheric Chemistry and Physics, **11**, 8307-8320.
- Iinuma Y., Böge O., Gnauk T. et Herrmann H. (2004). *Aerosol-chamber study of the  $\alpha$ -pinene/ $O_3$  reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products.* Atmospheric Environment, **38**, 761-773.
- Iinuma Y., Müller C., Berndt T., Böge O., Claeys M. et Herrmann H. (2007a). *Evidence for the existence of organosulfates from  $\beta$ -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol.* Environmental Science Technology, **41**, 6678-6683.

- linuma Y., Müller C., Böge O., Gnauk T. et Herrmann H. (2007b). *The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions.* Atmospheric Environment, **41**, 5571-5583.
- linuma Y., Böge O., Kahnt A. et Herrmann H. (2009). *Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides.* Physical Chemistry Chemical Physics, **11**, 7985-7997.
- linuma Y., Kahnt A., Mutzel A., Böge O. et Hermann H. (2013). *Ozone-driven secondary organic aerosol production chain.* Environmental Science and Technology, **47**, 3639-3647.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate change 2013. The physical science basis*, Cambridge University.
- Iraci L. T., Essin A. M. et Golden D. M. (2002). *Solubility of methanol in low-temperature aqueous sulfuric acid and implications for atmospheric particle composition.* Journal of Physical Chemistry A, **106**, 4054-4060.
- Jang M., Czoschke N. M. et Northcross A. L. (2005). *Semiempirical model for organic aerosol growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls.* Environmental Science and Technology, **39**, 164-174.
- Jaoui M. et Kamens R. M. (2003). *Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/ $O_3$ /Air in the absence of light and  $\alpha$ -pinene +  $\beta$ -pinene/ $NO_x$ /air in the presence of natural sunlight.* Journal of Atmospheric Chemistry, **44**, 259-297.
- Jiang P. Y., Katsumura Y., Ishigure K. et Yoshida Y. (1992). *Reduction potential of the nitrate radical in aqueous solution.* Inorganic Chemistry, **31**, 5135-5136.
- Jimenez J. L., Canagaratna M. R., Donahue N. M., Prévôt A. S. H., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N. L., Aiken A. C., Docherty K. S., Ulbrich I. M., Grieshop A. P., Robinson A. L., Duplissy J., Smith J. D., Wilson K. R., Lanz V. A., Hueglin C., Sun Y. L., Tian J., Laaksonen A., Raatikainen T., Rautiainen J., Vaattovaara P., Ehn M., Kulmala M., Tomlinson J. M., Collins D. R., Cubison M. J., Dunlea E. J., Huffman J. A., Onasch T. B., Alfarra M. R., Williams P. I., Bower K., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Salcedo D., Cottrell L., Griffin R., Takami A., Miyoshi T., Hatakeyama S., Shimono A., Sun J. Y., Zhang Y. M., Dzepina K., Kimmel J. R., Sueper D., Jayne J. T., Herndon S. C., Trimborn A. M., Williams L. R., Wood E. C., Middlebrook A. M., Kolb C. E., Baltensperger U. et Worsnop D. R. (2009). *Evolution of organic aerosols in the atmosphere.* Science, **326**, 1525-1529.
- Jonsson A. M., Hallquist M. et Ljungstrom E. (2008). *The effect of temperature and water on secondary organic aerosol from ozonolysis of limonene,  $\Delta^3$ -carene and  $\alpha$ -pinene.* Atmospheric Chemistry and Physics, **8**, 6541-6549.
- Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Eryens B., Nenes A., Nielson C. J., Swietlicki E., Putaud J. P., Balkanski Y., Fuzzi S., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G. et Wilson J. (2005). *Organic aerosol and global climate modeling: a review.* Atmospheric Chemistry and Physics, **5**, 1053-1123.
- Kane S. M. et Leu M. T. (2001). *Uptake of methanol vapor in sulfuric acid solutions.* Journal of Physical Chemistry A, **105**, 1411-1415.

- Karanasiou A., Moreno N., Moreno T., Viana M., De Leeuw F. et Querol X. (2012). *Health effects from Sahara dust episodes in Europe: Literature review and research gaps*. Environment International, **47**, 107-114.
- Kahnt A., Iinuma Y., Mutzel A., Böge O., Claeys M. et Herrmann H. (2014). *Campholenic aldehyde ozonolysis: a mechanism leading to specific biogenic secondary organic aerosol constituents*. Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 719-769.
- Kautzman K. E., Surratt J. D., Chan M. N., Chan W. H., Hersey S. P., Chhabra P. S., Dalleska N. F., Wennberg P. O., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2010). *Chemical composition of gas- and aerosol-phase products from the photooxidation of naphthalene*. Journal of Physical Chemistry A, **114**, 913-934.
- Kerminen V. M., Hillamo R., Teinilä K., Pakkenen T., Allegrini I. et Sparapani R. (2001). *Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: Implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols*. Atmospheric Environment, 2001, **35**, 5255-5265.
- Kleindienst T. E., Edney E. O., Lewandowski M., Offenberg J. H. et Jaoui M. (2006). *Secondary organic carbon and aerosol yields from the irradiations of isoprene and  $\alpha$ -pinene in the presence of  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_2$* . Environmental Science and Technology, **40**, 3807-3812.
- Kolb C. E. et Worsnop D. R. (2012). *Chemistry and composition of atmospheric aerosol particles*. Annual Review of Physical Chemistry, **63**, 471-491.
- Kourtchev I., O'Connor I. P., Giorio C., Fuller S. J., Kristensen K., Maenhaut W., Wenger J. C., Sodeau J. R., Glasius M. et Kalberer M. (2014). *Effects of anthropogenic emissions on the molecular composition of urban organic aerosols: An ultrahigh resolution mass spectrometry study*. Atmospheric Environment, **89**, 525-532.
- Kristensen K. et Glasius M. (2011). *Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring*. Atmospheric Environment, **45**, 4546-4556.
- Kristensen K., Enggrob K. L., King S. M., Worton D. R., Platt S. M., Mortensen R., Rosenoern T., Surratt J. D., Bilde M., Goldstein A. H. et Glasius M. (2013). *Formation and occurrence of dimer esters of pinene oxidation products in atmospheric aerosols*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 3763-3776.
- Kristensen K., Cui T., Zhang H., Gold A., Glasius M. et Surratt J. D. (2014). *Dimers in  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol: effect of hydroxyl radical, ozone, relative humidity and aerosol acidity*. Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 4201-4218.
- Kroll J. H. et Seinfeld J. H. (2008). *Chemistry of secondary organic aerosol: formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*. Atmospheric Environment, **42**, 3593-3624.
- Kundu S., Quraishi T. A., Yu G., Suarez C., Keutsch F. N. et Stone E. A. (2013). *Evidence and quantification of aromatic organosulfates in ambient aerosols in Lahore, Pakistan*. Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 4865-4875.
- Laj P. et Sellegri K. (2003). *Les aérosols atmosphériques : impacts locaux, effets globaux*. Revue française des laboratoires, **349**, 23-34.

- Lal V., Khalizov A. F., Lin Y., Galvan M. D., Connell B. T. et Zhang R. (2012).** *Heterogeneous reactions of epoxides in acidic media.* Journal of Physical Chemistry A, **116**, 6078-6090.
- Lana A., Bell T. G., Simo R., Vallina S. M., Ballabrera-Poy J., Kettle A. J., Dachs J., Bopp L., Saltzman E. S., Stefels J., Johnson J. E. et Liss P. S. (2011).** *An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean.* Global Biogeochemical Cycles, **25**, GB1004.
- LeClair J. P., Collett J. L. et Mazzoleni L. R. (2012).** *Fragmentation analysis of water-soluble atmospheric organic matter using ultrahigh-resolution FT-ICR mass spectrometry.* Environmental Science and Technology, **46**, 4312-4322.
- Lee A., Goldstein A. H., Kroll J. H., Ng N. L., Varutbangkul V., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2006).** *Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes.* Journal of Geophysical Research, **111**, D17305.
- Lee H. J., Aiona P. K., Laskin A. Laskin J. et Nizkorodov S. A. (2014).** *Effect of solar radiation on the optical properties and molecular composition of laboratory proxies of atmospheric brown carbon.* Environmental Science and Technology, **48**, 10217-10226.
- Li J. et Jang M. (2013).** *Kinetic study of esterification of sulfuric acid with alcohols in aerosol bulk phase.* Atmospheric Chemistry and Physics Discussions, **13**, 23217-23250.
- Liggio J., Li S. M. et McLaren R. (2005).** *Reactive uptake of glyoxal by particulate matter.* Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, **110**, 1-13.
- Liggio J. et Li S.-M. (2006).** *Organosulfate formation during the uptake of pinonaldehyde on acidic sulfate aerosols.* Geophysical Research Letters, **33**, L13808.
- Lin P., Yu J. Z., Engling G. et Kalberer M. (2012).** *Organosulfate in humic-like substance fraction isolated from aerosols at seven locations in East Asia: a study by ultra-high-resolution mass spectrometry.* Environmental Science and Technology, **46**, 13118-13127.
- Lin Y.-H., Zhang Z., Docherty K. S., Zhang H., Budisulistiorini S. H., Rubitschun C. L., Shaw S. L., Knipping E. M., Edgerton E. S., Kleindienst T. E., Gold A. et Surratt J. D. (2012).** *Isoprene epoxydiols as precursors to secondary organic aerosol formation: acid-catalyzed reactive uptake studies with authentic compounds.* Environmental Science and Technology, **46**, 250-258.
- Lin Y.-H., Knipping E. M., Edgerton E. S., Shaw S. L. et Surratt J. D. (2013).** *Investigating the influences of SO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> levels on isoprene-derived secondary organic aerosol formation using conditional sampling approaches.* Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 8457-8470.
- Liu Y., Siekmann F., Renard P., El Zein A., Salque G., El Haddad I., Temime-Roussed B., Voisin D., Thissen R. et Monod A. (2012).** *Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone.* Atmospheric Environment, **49**, 123-129.
- Lukács H., Gelencsér A., Hoffer A., Kiss G., Horváth K. et Hartyáni Z. (2009).** *Quantitative assessment of organosulfates in size-segregated rural fine aerosol.* Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 231-238.
- Ma Y., Russell A. T. et Marston G. (2008).** *Mechanisms for the formation of secondary organic aerosol components from the gas-phase ozonolysis of  $\alpha$ -pinene.* Physical Chemistry Chemical Physics, **10**, 4294-4312.



- Ma Y., Xu Xi., Song W., Geng F. et Wang L. (2014).** *Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China.* Atmospheric Environment, **85**, 152-160.
- Mallone S., Stafoggia M., Faustini A., Gobbi G. P., Marconi A. et Forastiere F. (2011).** *Saharan dust and associations between particulate matter and daily mortality in Rome, Italy.* Environmental Health Perspectives, **119**, 1409-1414.
- Maurin N. (2013).** *Formation et devenir de l'aérosol organique secondaire : étude expérimentale en atmosphère simulée et analyse chimique.* Thèse de Doctorat, Université Paris 7.
- Maurin N., Perraudin E., Pardon P., Budzinski H. Villenave E. et Doussin J.-F. (in preparation).** *Chemical composition and ageing at the molecular level of secondary organic aerosol formed from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. Part I: effect of acidified ammonium sulfate seeding.* To be submitted to Atmospheric Chemistry and Physics Discussion.
- Maria S. F., Russell L. M., Turpin B. J. et Porcja R. J. (2002).** *FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean.* Atmospheric Environment, **36**, 5185-5196.
- Maria S. F., Russell L. M., Turpin B. J., Porcja R. J., Campos T. L., Weber R. J. et Huebert B. J. (2003).** *Source signatures of carbon monoxide and organic functional groups in Asian Pacific Regional Aerosol Characterization Experiment (ACE-Asia) submicron aerosol types.* Journal of Geophysical Research, **108**, 8637.
- Martins L. D., Martins J. A., Freitas E. D., Mazzoli C. R., Gonçalves F. L. T., Ynoue R. Y., Hallak R., Albuquerque T. T. A. et De Andrade M. F. (2010).** *Potential health impact of ultrafine particles under clean and polluted urban atmospheric conditions: a model-based study.* Air Quality, Atmosphere and Health, **3**, 29-39.
- Mauderly J. L. et Chow J. C. (2008).** *Health effects of organic aerosols.* Inhalation Toxicology, **20**, 257-288.
- McDonald J. D., Doyle-Eisele M., Campen M. J., Seagrave J., Holmes T., Lund A., Surratt J. D., Seinfeld J. H., Rohr A. C. et Knipping E. M. (2010).** *Cardiopulmonary response to inhalation of biogenic secondary organic aerosol.* Inhalation Toxicology, **22**, 253-265.
- McMurry J. et Simanek E. (2007).** *Chimie organique : les grands principes, cours et exercices corrigés, 2° édition*, DUNOD.
- McNeill V. F., Woo J. L., Kim D. D., Schwier A. N., Wannell N. J., Sumner A. J. et Barakat J. M. (2012).** *Aqueous-phase secondary organic aerosol and organosulfate formation in atmospheric aerosols: a modeling study.* Environmental Science and Technology, **46**, 8075-8081.
- Meng Z. Y., Seinfeld J. H., Saxena P. et Kim Y. P. (1995).** *Contribution of water to particulate mass in south coast air basin.* Aerosol Science and Technology, **22**, 111-123.
- Michelsen R. R., Staton S. J. R. et Iraci L. T. (2006).** *Uptake and dissolution of gaseous ethanol in sulfuric acid.* Journal of Physical Chemistry A, **110**, 6711-6717.
- Minerath E. C., Casale M. T. et Elrod M. J. (2008).** *Kinetics feasibility study of alcohol sulfate esterification reactions in tropospheric aerosols.* Environmental Science and Technology, **42**, 4410-4415.

- Minerath E. C. et Elrod M. J. (2009a). *Assessing the potential for diol and hydroxy sulfate ester formation from the reactions of epoxides in tropospheric aerosols*. Environmental Science and Technology, **43**, 1386-1392.
- Minerath E. C., Schultz M. P., et Elrod M. J. (2009b). *Kinetics of the reactions of isoprene-derived epoxides in model tropospheric aerosol solutions*. Environmental Science and Technology, **43**, 8133-8139.
- Monks P. S., Granier C., Fuzzi S., Stohl A., Williams M. L., Akimoto H., Amann M., Baklanov A., Baltensperger U., Bey I., Blake N., Blake R. S., Carslaw K., Cooper O. R., Dentener F., Fowler D., Fragkou E., Frost G. J., Generoso S., Ginoux P., Grewe V., Guenther A., Hansson H. C., Henne S., Hjorth J., Hofzumahaus A., Huntrieser H., Isaksen I. S. A., Jenkin M. E., Kaiser J., Kanakidou M., Klimont Z., Kulmala M., Laj P., Lawrence M. G., Lee J. D., Liousse C., Maione M., McFiggans G., Metzger A., Mieville A., Moussiopoulos N., Orlando J. J., O'Dowd C. D., Palmer P. I., Parrish D. D., Petzold A., Platt U., Pöschl U., Prévôt A. S. H., Reeves C. E., Reimann S., Rudich Y., Sellegri K., Steinbrecher R., Simpson D., ten Brink H., Theloke J., Van der Werf G. R., Vautard R., Vestreng V., Vlachokostas Ch. et Von Glasow R. (2009). *Atmospheric composition change – global and regional air quality*. Atmospheric Environment, **43**, 5268-5350.
- Müller L., Reinnig M. C., Warnke J. et Hoffmann T. (2008). *Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene/ $\alpha$ -pinene ozonolysis*. Atmospheric Chemistry and Physics, **8**, 1423-1433.
- Müller L., Reinnig M. C., Naumann K. H., Saathoff H., Mentel T. F., Donahue N. M. et Hoffmann T. (2012). *Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometry study of SOA aging*. Atmospheric Chemistry and Physics, **12**, 1483-1496.
- Ng N. L., Kroll J. H., Keywood M. D., Bahreini R., Varutbangkul V., Flagan R. C., Seinfeld J. H., Lee A. et Goldstein A. H. (2006). *Contribution of first- versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons*. Environmental Science and Technology, **40**, 2283-2297.
- Ng N. L., Chhabra P. S., Chan A. W. H., Surratt J. D., Kroll J. H., Kwan A. J., McCabe D. C., Wennberg P. O., Sorooshian A., Murphy S. M., Dalleska N. F., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2007). *Effect of  $\text{NO}_x$  level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes*. Atmospheric Chemistry and Physics, **7**, 5159-5174.
- Nguyen T. B., Coggon M. M., Bates K. H., Zhang X., Schwantes R. H., Schilling K. A., Loza C. L., Flagan R. C., Wennberg P. O. et Seinfeld J. H. (2014a). *Organic aerosol formation from the reactive uptake of isoprene epoxydiols (IEPOX) onto non-acidified inorganic seeds*. Atmospheric Chemistry and Physics, **14**, 3497-3510.
- Nguyen T. B., Lee P. B., Updyke K. M., Bones D. L., Laskin J., Laskin A. et Nizkorodov S. A. (2012). *Formation of nitrogen- and sulfur-containing light-absorbing compounds accelerated by evaporation of water from secondary organic aerosols*. Journal of Geophysical Research, **117**, D01207.
- Nguyen Q. T., Christensen M. K., Cozzi F., Zare A., Hansen A. M. K., Kristensen K., Tulinius T. E., Madsen H. H., Christensen J. H., Brandt J., Massling A., Nojgaard J. K. et Glasius M. (2014b). *Understanding the anthropogenic influence on formation of biogenic secondary organic aerosols via analysis of organosulfates and related oxidation products*. Atmospheric Chemistry and Physics

Discussions, **14**, 2449-2498.

**Nozière B. et Esteve W. (2005).** *Organic reactions increasing the absorption index of atmospheric sulfuric acid aerosols.* Geophysical Research Letters, **32**, L03812.

**Nozière B., Ekström S., Alsberg T. et Holmström S. (2010).** *Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols.* Geophysical Research Letters, **37**, L05806.

**Oberdörster G., Oberdörster E. et Oberdörster J. (2005).** *Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles.* Environmental Health Perspectives, **113**, 823-839.

**Odum J. R., Hoffmann T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (1996).** *Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields.* Environmental Science and Technology, **30**, 2580-2585.

**Olson C. N., Gallaway M. M., Yu G., Hedman C. J., Lockett M. R., Yoon T., Stone E. A., Smith L. M. et Keutsch F. N. (2011).** *Hydroxycarboxylic acid-derived organosulfates: synthesis, stability, and quantification in ambient aerosol,* Environmental Science and Technology, **45**, 6468-6474.

**Pankow J. F. (1994).** *An adsorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol.* Atmospheric Environment, **28**, 189-193.

**Pankow J. F. et Asher W. E. (2008).** *SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds.* Atmospheric Chemistry and Physics, **8**, 2773-2796.

**Pascal M. et Medina S. (2012).** *Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011. Des clefs pour mieux comprendre les impacts de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Europe.* Institut de veille sanitaire, 6p.

**Pathak R. K., Louie P. K. K. et Chan C. K. (2004).** *Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong.* Atmospheric Environment, **38**, 2965-2974.

**Paulot F., Crounse J. D., Kjaergaard H. G., Kürten A., Clair J. M., Seinfeld J. H. et Wennberg P. O. (2009)** *Unexpected epoxide formation in the gas-phase photooxidation of isoprene.* Science, **325**, 730-733.

**Pérez L., Tobias A., Querol X., Künzli N., Pey J., Alastuey A., Viana M., Valero N., Gonzalez-Cabré M., et Sunyer J. (2008).** *Coarse particles from Saharan dust and daily mortality.* Epidemiology, **19**, 800-807.

**Perraudin E., Budzinski H. et Villenave E. (2007).** *Kinetic study of the reactions of ozone with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on atmospheric model particles.* Journal of atmospheric chemistry, **56**, 57-82.

**Perri M. J., Lim Y. B., Seitzinger S. P. et Turpin B. J. (2010).** *Organosulfates from glycoaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies.* Atmospheric Environment, **44**, 2658-2664.

**Pfaffenberger L., Barmet P., Slowik J. G., Praplan A. P., Dommen J., Prévôt A. S. H. et Baltensperger U. (2013).** *The link between organic aerosol mass loading and degree of oxygenation: an  $\alpha$ -pinene photooxidation study.* Atmospheric Chemistry and Physics, **13**, 6493-6506.

**Pio C., Alves C. et Duarte A. (2001).** *Organic components of aerosols in a forested area of central Greece.* Atmospheric Environment, **35**, 389-401.

- Pöschl U. (2005).** *Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects.* Angewandte Chemie, **44**, 7520-7540.
- Pöschl U. (2011).** *Gas-particle interactions of tropospheric aerosols: Kinetic and thermodynamic perspectives of multiphase chemical reactions, amorphous organic substances, and the activation of cloud condensation nuclei.* Atmospheric Research, **101**, 562-573.
- Pope III C. A., Burnett R. T., Thun M. J., Calle E. E., Krewski D., Ito K. et Thurston G. D. (2002).** *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution.* Journal of the American Medical Association, **287**, 1132-1141.
- Pope III C. A. et Dockery D. W. (2006).** *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect.* Journal of the Air & Waste Management Association, **56**, 709-742.
- Pratt K. A., Fiddler M. N., Shepson P. B., Carlton A. G et Suratt J. D. (2013).** *Organosulfates in cloud water above the Ozarks' isoprene source region.* Atmospheric Environment, **77**, 231-238.
- Rodhe H. (1999).** *Human impact on the atmospheric sulfur balance.* Tellus B, **51**, 110-122.
- Romero F. et Oehme M. (2005).** *Organosulfates – a new Component of humic-like substance in atmospheric aerosols?* Journal of Atmospheric Chemistry, **52**, 283-294.
- Rosner F. (2002).** *The life of Moses Maimonides, a prominent medieval physician.* The Einstein Quarterly Journal of Biology and Medicine, **19**, 125-128.
- Rudzinski K. J. (2004).** *Degradation of isoprene in the presence of sulphy radical anions.* Journal of Atmospheric Chemistry, **48**, 191-216.
- Rudzinski K. J., Gmachowski L. et Kuznietsova I. (2009).** *Reactions of isoprene and sulphy radical-anions – a possible source of atmospheric organosulphites and organosulphates.* Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 2129-2140.
- Saathoff H., Naumann K. H., Möhler O., Jonsson A. M., Hallquist M., Kiendler-Scharr A., Mentel T. F., Tillmann R., et Schurath U. (2009).** *Temperature dependence of yields of secondary organic aerosols from the ozonolysis of  $\alpha$ -pinene and limonene.* Atmospheric Chemistry and Physics, **9**, 1551-1577.
- Sajani S. Z., Miglio R., Bonasoni P., Cristofanelli P., Marinoni A., Sartini C., Goldoni C. A., De Girolamo G et Lauriola P. (2011).** *Saharan dust and daily mortality in Emilia-Romagna (Italy).* Occupational and Environmental Medicine, **68**, 446-451.
- Schindelka J., Iinuma Y., Hoffmann D. et Herrmann H. (2013).** *Sulfate radical-initiated formation of isoprene-derived organosulfates in atmospheric aerosols.* Faraday Discussions, **165**, 1-21.
- Schwartz J., Dockery D. W. et Neas L. M. (1996).** *Is daily mortality associated specifically with fine particles?* Journal of the Air & Waste Management Association, **46**, 927-939.
- Schwartz R. E., Russell L. M., Sjostedt S. J., Vlasenko A., Slowik J. G., Abbatt J. P. D., Macdonald A. M., Li S. M., Liggio J., Toom-Sauntry D. et Leaitch W. R. (2010).** *Biogenic oxidized organic functional groups in aerosol particles from a mountain forest site and their similarities to laboratory chamber products.* Atmospheric Chemistry and Physics, **10**, 5074-5088.
- Shalamzari M. S., Ryabtsova O., Kahnt A., Vermeylen R., Hérent M.-F., Quentin-Leclercq J., Van der Veken P., Maenhaut W. et Claeys M. (2013).** *Mass spectrometric characterization of organosulfates*

related to secondary organic aerosol from isoprene. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **27**, 784-794.

**Shu Y. et Atkinson R. (1994).** Rate constants for the gas phase reactions of  $O_3$  with a series of terpenes and OH radical formation from the  $O_3$  reactions with sesquiterpenes at  $296 \pm 2$  K. *International Journal of Chemical Kinetics*, **26**, 1193-1205.

**Shu Y. et Atkinson R. (1995).** Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **100**, 7275-7281.

**Skov H., Benter T., Schindler R. N., Hjorth J. et Restelli G. (1994).** Epoxide formation in the reactions of the nitrate radical with 2,3-dimethyl-2-butene, cis- and trans-2-butene and isoprene. *Atmospheric Environment*, **28**, 1583-1592.

**Smith S. J., Van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., et Delgado Arias S., (2011).** Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 1101–1116.

**Song C., Gyawali M., Zaveri R. A., Shilling J. E. et Arnott W. P. (2013).** Light absorption by secondary organic aerosol from  $\alpha$ -pinene: Effects of oxidants, seed aerosol acidity, and relative humidity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **118**, 11741-11749.

**Sportisse B. (2007).** Pollution atmosphérique : des processus à la modélisation. *Springer*.

**Staudt S., Kundu S., Lehmier H.-J., He X., Cui T., Lin Y.-H., Kristensen K., Glasius M., Zhang X., Weber R. J., Surratt J. D., et Stone E. A. (2014).** Aromatic organosulfates in atmospheric aerosols: synthesis, characterization, and abundance. *Atmospheric Environment*, **94**, 366-373.

**Stekrova M. Kumar N. Aho A. Sinev I., Grünert W., Dahl J., Roine J., Arzumanov S. S., Mäki-Arvela P. et Murzin D. Y. (2014).** Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide using Fe-supported catalysts: selective synthesis of campholenic aldehyde. *Applied Catalysis A: General*, **470**, 162-176.

**Stone E. A., Yang L., Yu L. E. et Rupakheti M. (2012).** Characterization of organosulfate in atmospheric aerosols at four Asian locations. *Atmospheric Environment*, **47**, 323-329.

**Surratt J. D., Murphy S. M., Kroll J. H., Ng N. L., Sorooshian L. H. A., Szmigielski R., Vermeylen R., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2006).** Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene. *Journal of Physical Chemistry A*, **110**, 9665-9690.

**Surratt J. D., Kroll J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N. I., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2007).** Evidence for organosulfates in secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology*, **41**, 517-527.

**Surratt J. D., Gomez-Gonzalez Y., Chan A. W. H., Vermeylen R., Shahgholi M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (2008).** Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol. *Journal of Physical Chemistry A*, **112**, 8345-8378.

**Surratt J. D., Chan A. W. H., Eddingsaas N. C., Chan M., Loza C. L., Kwan A. J., Hersey S. P., Flagan R. C., Wennberg P. O. et Seinfeld J. H. (2010).** Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **107**, 6640-6645.

- Szmigielski R. (2013).** *Chemistry of organic sulfates and nitrates in the urban atmosphere. Disposal of dangerous chemicals in urban areas and mega cities*, Springer.
- Szücs-Balázs J. Z., Coros M., Molnar D. et Vlassa M. (2012).** *Microwave-assisted  $\alpha$ -pinene acidic catalytic isomerisation*. *Revue Roumaine de Chimie*, **57**, 209-213.
- Tsigaridis K. et Kanakidou M. (2003).** *Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 1849-1869.
- Tolocka M. P., Jang M., Ginter J. M., Cox F. J., Kamens R. M. et Johnston M. V. (2004).** *Formation of oligomers in secondary organic aerosol*. *Environmental Science and Technology*, **38**, 1428-1434.
- Tolocka M. P. et Turpin B. J. (2012).** *Contribution of organosulfur compounds to organic aerosol mass*. *Environmental Science and Technology*, **46**, 7978-7983.
- Tuazon E. C., Atkinson R., Mac Leod H., Biermann A. M., Winer A. M., Carter W. P. L. et Pitts J. N. (1984).** *Yields of glyoxal and methylglyoxal from the nitrogen oxide ( $\text{NO}_x$ )-air photooxidations of toluene and m- and p-xylene*. *Environmental Science and Technology*, **18**, 981.
- Volkamer R., Jimenez J. L., San Martini F., Dzepina K., Zhang Q., Salcedo D., Molina L. T., Worsnop D. R. et Molina M. J. (2006).** *Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected*. *Geophysical Research Letters*, **33**, L17811.
- Wang J., Doussin J. F., Perrier S., Perraudin E., Katrib Y., Pangui E. et Picquet-Varrault B. (2011).** *Design of a new multi-phase experimental simulation chamber for atmospheric photo-smog, aerosol and cloud chemistry research*. *Atmospheric Measurement Techniques*, **4**, 2465-2494.
- Wang T.-H., Liu Z., Wang W.-G. et Ge M.-F. (2012).** *Heterogeneous uptake kinetics of limonene and limonene oxide by sulfuric acid solutions*. *Acta Physico-Chemica Sinica*, **7**, 1608-1614.
- White J. U. (1976).** *Very long optical paths in air*. *Journal of Optical Society of America*, **66**, 411-416.
- White W. H. (2008).** *Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data*. *Atmospheric Environment*, **42**, 261-274.
- Winterhalter R., Van Dingenen R., Larsen B. R., Jensen N. R. et Hjorth J. (2003).** *LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH-radicals*. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, **3**, 1-39.
- Woo J. L., Kim D. D., Schwier A. N., Li R. et McNeill F. (2013).** *Aqueous aerosol SOA formation: impact on aerosol physical properties*. *Faraday Discussion*, **165**, 357-367.
- Worton D. R., Goldstein A. H., Farmer D. K., Docherty K. S., Jimenez J. L., Gilman J. B., Kuster W. C., De Gouw J., Williams B. J., Kreisberg N. M., Hering S. V., Bench G., McKay M., Kristensen K., Glasius M., Surratt J. D. et Seinfeld J. H. (2011).** *Origins and composition of the fine atmospheric carbonaceous aerosol in the Sierra Nevada Mountains, California*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 10219-10241.
- Xiong J. Q., Zhong M., Fang C., Chen L. C. et Lippmann M. (1998).** *Influence of organic films on the hygroscopicity of ultrafine sulfuric acid aerosol*. *Environmental Science and Technology*, **32**, 3536-3541.

- Yang G. P., Zhang H. H., Zhou L. M. et Yang J. (2011). Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea. *Continental Shelf Research*, **31**, 1325-1335.
- Yasmeen F., Vermeylen R., Szmigielski R., Iinuma Y., Böge O., Herrmann H., Maenhaut W. et Claeys M. (2010). Terpenylic acid and related compounds: precursors for dimers in secondary organic aerosol from the ozonolysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 9383-9392.
- Yasmeen F., Vermeylen R., Maurin N., Perraudin E., Doussin J. F. et Claeys M. (2012). Characterisation of tracers for aging of  $\alpha$ -pinene secondary organic aerosol using liquid chromatography/negative ion electrospray ionization mass spectrometry. *Environmental chemistry*, **9**, 236-246.
- Yu J., Cocker D. R., Griffin R. J., Flagan R. C. et Seinfeld J. H. (1999). Gas-Phase Ozone Oxidation of monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, **34**, 207-258.
- Yu Y. E., Zelenyuk A., Imre D., Alexander L., Ortega J., D'Anna B., Harmon C. W., Johnson S. N et Finlayson-Pitts B. J. (2008). Photooxidation of  $\alpha$ -pinene at high relative humidity in the presence of increasing concentrations of  $\text{NO}_x$ . *Atmospheric Environment*, **42**, 5044-5060.
- Zelenyuk A., Yang J., Song C., Zaveri R. A., et Imre D. (2008). A new real-time method for determining particles' sphericity and density: application to secondary organic aerosol formed by ozonolysis of  $\alpha$ -pinene. *Environmental Science and Technology*, **42**, 8033-8038.
- Zhang H., Surratt J. D., Lin Y. H., Bapat J. et Kamens R. M. (2011). Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/ $\text{NO}$  photooxidation: enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 6411-6424.
- Zhang H., Worton D. R., Lewandowski M., Ortega J., Rubitschum C. L., Park J.-H., Kristensen K., Campuzano-Jost P., Day D. A., Jimenez J. L., Jaoui M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Gilman J., Kuster W. C., De Gouw J., Park C., Schade G. W., Frossard A. A., Russell L., Kaser L., Jud W., Hansel A., Cappellin L., Karl T., Glasius M., Guenther A., Goldstein A. H., Seinfeld J. H., Gold A., Kamense R. M. et Surratt J. D. (2012a). Organosulfates as tracers for secondary organic aerosol (SOA) formation from 2-methyl-3-buten-2-ol (MBO) in the atmosphere. *Environmental Science and Technology*, **46**, 9437-9446.
- Zhang H., Lin Y.-H., Zhang Z., Zhang X., Shaw S. L., Knipping E. M., Weber R. J., Gold A., Kamens R. M. et Surratt J. D. (2012b). Secondary organic aerosol formation from methacrolein photooxidation: roles of  $\text{NO}_x$  level, relative humidity and aerosol acidity. *Environmental Chemistry*, **9**, 247-262.
- Zhang H., Zhang Z., Cui T., Lin Y.-H., Bhathela N. A., Ortega J., Worton D. R., Goldstein A. H., Guenther A., Jimenez J. L., Gold A. et Surratt J. D. (2014). Secondary organic aerosol formation via 2-methyl-3-buten-2-ol photooxidation: evidence of acid-catalyzed reactive uptake of epoxides. *Environmental Science and Technology Letters*, **1**, 242-247.
- Zhang Q., Worsnop D. R., Canagaratna M. R. et Jimenez J. L. (2005). Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **5**, 3289-3311.
- Zhang Q., Jimenez J. L., Canagaratna M. N., Allan J. D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M. R., Takami A., Middlebrook A. M., Suni Y. L., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P. F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J., Miyoshi T., Shimo A., Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick

**F., Borrmann S., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R. J., Rautiainen J., Sun J. Y. et Zhang Y. M. (2007).** *Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes.* Geophysical Research Letters, **34**, L13801.

**Ziemann P. J. et Atkinson R. (2012).** *Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation.* Chemical Society Reviews, **41**, 6582-6605.





# ***Publications et communications***



# Publications et communications

## Publications

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, E. Geneste, S. Augagneur, E. Pangui, H. Lamkaddam, A. Gratien, J.-F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Experimental study of the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxidation. Part I: product identification, mechanisms and effects of relative humidity. *To be submitted to Environmental Science and Technology*.

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, E. Geneste, S. Augagneur, E. Pangui, H. Lamkaddam, A. Gratien, J.-F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Experimental study of the formation of organosulfates from  $\alpha$ -pinene oxidation. Part II: time evolution and effect of particle acidity. *To be submitted to Environmental Science and Technology*.

**G. Duporté**, A. Guillon, M. Riva, P.-M. Flaud, L. Peluhet, K. Le Menach, E. Perraudin, H. Budzinski and E. Villenave. Seasonal variation, sources, gas/particle partitioning and atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Arcachon's Bay, France. *To be submitted to Science of the Total Environment*.

## Communications orales

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, S. Augagneur, A. Gratien, J.-F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Experimental study of heterogeneous organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxidation products. *12<sup>th</sup> Workshop on Air Quality in Urban and Remote Areas and its impacts on climate change*, 6-7 October 2014, Bordeaux (France).

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, E. Geneste, S. Augagneur, H. Lamkaddam, E. Pangui, A. Gratien, J.-F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Experimental study of heterogeneous organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxidation products: Atmospheric simulation chamber study and quasi-static flow reactor study. *French Annual Meeting on Kinetics and Photochemistry*, 23-24 June 2014, Lyon (France).

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, S. Augagneur, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Formation and aging of secondary organic aerosols: Experimental study of organosulfate formation at the gas-

particle interface. *French Annual Meeting on Kinetics and Photochemistry*, 10-11 June 2013, Orleans (France).

## Communications par affiches

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, E. Geneste, S. Augagneur, H. Lamkaddam, E. Pangui, A. Gratien, J-F. Doussin, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Experimental study of heterogeneous organosulfate formation from  $\alpha$ -pinene oxidation products. *Gordon Research Conference: Biogenic Hydrocarbons & the Atmosphere*, 29 June-4 July 2014, Girona (Spain).

**G. Duporté**, P.-M. Flaud, S. Augagneur, H. Budzinski, E. Villenave and E. Perraudin. Formation and aging of secondary organic aerosol: Experimental study of organosulfate formation at the gas-particle interface. *Faraday Discussion 165*, 22-24 July 2013, Leeds (England).

**G. Duporté**, P. Donzeau, P.-M Flaud, E. Villenave and E. Perraudin. Formation and aging of secondary organic aerosol: Experimental development for study of heterogeneous organosulfate and oligomer formation. *French Annual Meeting on Kinetics and Photochemistry*, 4-5 June 2012, Bordeaux (France).

# ***Annexes***



## Annexe 1 : Traitement des spectres infrarouge

Au cours de l'avancement des réactions, les mélanges se complexifient dans le réacteur. Les spectres infrarouge obtenus correspondent à l'absorption de tous les composés présents simultanément dans le mélange.

En l'absence de saturation, les absorbances sont proportionnelles aux concentrations des espèces d'après la loi de Beer-Lambert. Si l'espèce identifiée dans le spectre de mélange a été préalablement calibrée, il ne reste qu'à soustraire son spectre individuel du spectre de mélange pour connaître la concentration du composé dans la chambre à l'instant t.

Cependant, afin de soustraire le spectre d'un composé i dans le spectre de mélange il faut :

- ✓ Dans un premier, identifier i dans le signal complexe, ce qui n'est pas toujours évident dans le cas de composés qui absorbent peu dans l'infrarouge, ou qui absorbent dans des domaines de longueur d'onde du spectre déjà très chargés (domaine de l'absorption de l'eau par exemple).
- ✓ Dans un second temps, disposer du spectre calibré de i. Les travaux préalables menés par l'équipe du LISA ont permis de constituer une base de données importante pour les études infrarouge des composés organiques volatils biogéniques et de leurs produits d'oxydation en phase gazeuse.

La calibration préalable d'un composé en spectrométrie infrarouge permet d'attribuer une concentration à un spectre pur acquis sur un domaine de longueurs d'onde de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Pour cela, nous utilisons la relation de Beer-Lambert intégrée sur des bandes du spectre particulièrement représentatives du composé. Pour une bande d'absorption comprise entre les nombres d'onde  $\sigma_1$  et  $\sigma_2$  la relation devient :

$$\text{Aire de la bande comprise entre } \sigma_1 \text{ et } \sigma_2 (\text{cm}^{-1}) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} A(\sigma) \times d\sigma = l \times c \times \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \varepsilon(\sigma) d\sigma$$

où A est l'absorbance du signal (sans unité) au nombre d'onde  $\sigma$   
 l la longueur du trajet optique (cm)  
 c la concentration du composé (en molécule. $\text{cm}^{-3}$ )  
 $\varepsilon$  est le coefficient d'absorption moléculaire/ou section efficace du composé au nombre d'onde  $\sigma$  (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ ).



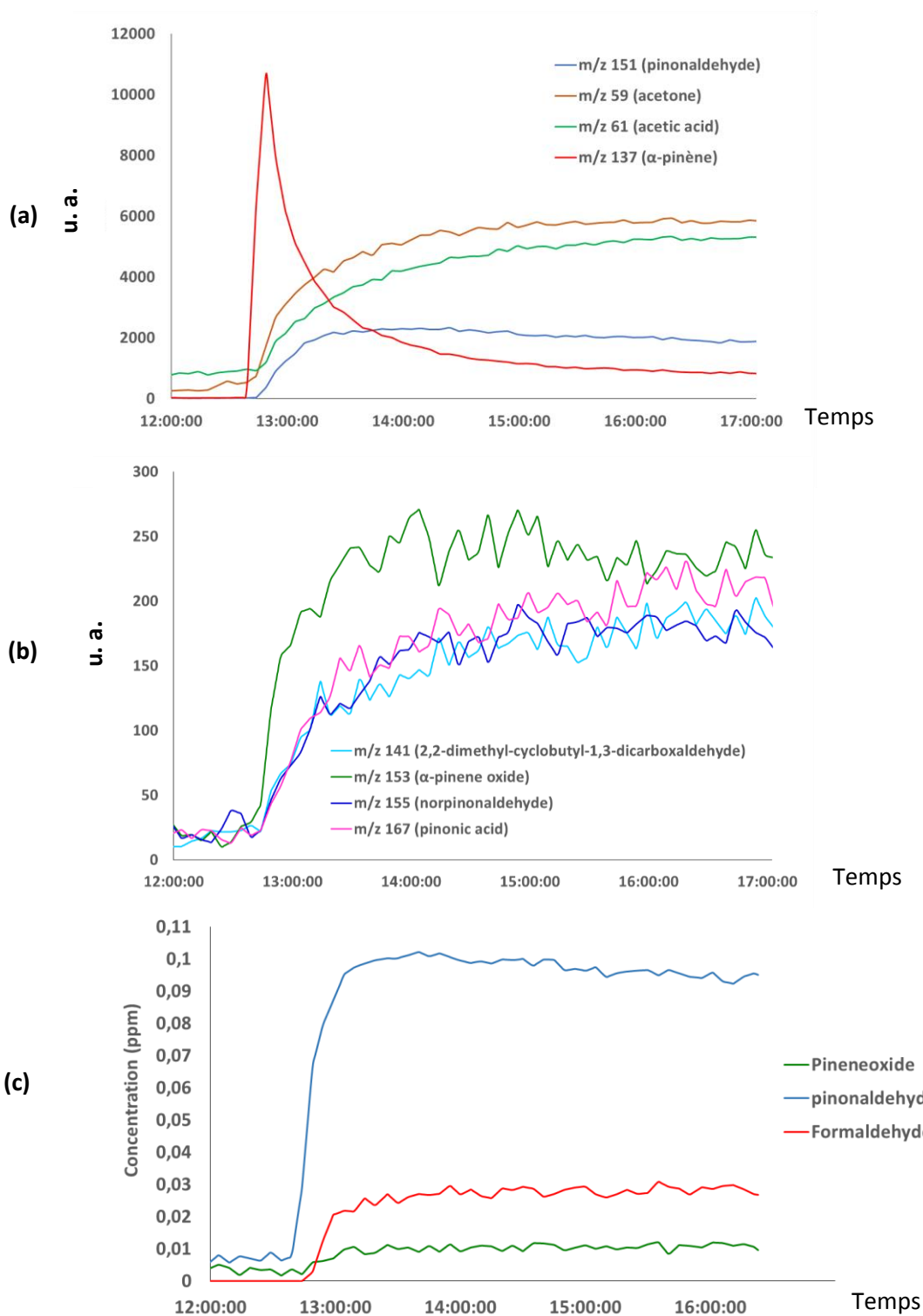
L'intégrale de la section efficace sur le domaine de nombre d'onde considéré est également appelée IBI (intensité de bande intégrée) et s'exprime en  $\text{cm.molécule}^{-1}$ . Contrairement à la section efficace, l'IBI est une grandeur indépendante de la résolution. Grâce à cette loi, si nous connaissons l'IBI d'un composé sur une certaine bande spectrale, nous pouvons en déduire sa concentration en mesurant l'aire de la bande correspondante dans son spectre infrarouge.

La calibration préalable d'un composé **i** revient à faire l'opération inverse. Il s'agit en effet de déterminer les IBI d'un composé **i**, à partir de concentrations connues de cette espèce. Plusieurs quantités connues de **i** sont ainsi introduites dans la chambre de simulation (par ajouts successifs et/ou par dilution) et des aires de bandes caractéristiques sont mesurées en fonction des concentrations introduites. Les droites de calibration correspondant aux aires en fonction des concentrations sont alors tracées, de pentes égales à  $\text{IBI} \times l$ . Les IBI sont déduites de ces pentes.

La soustraction individuelle de tous les composés identifiés dans tous les spectres de mélange d'une expérience est un travail long et fastidieux. C'est pourquoi nous utilisons un programme de traitement automatique des séries temporelles de spectres développé au LISA. Son principe est basé sur l'assimilation d'un spectre de mélange à une combinaison linéaire de  $n$  spectres de composés purs, référencés dans une base de données avec des concentrations connues. La décomposition scalaire du spectre de mélange en fonction de ces spectres de référence permet de déterminer les contributions de chacun des spectres purs au spectre de mélange.

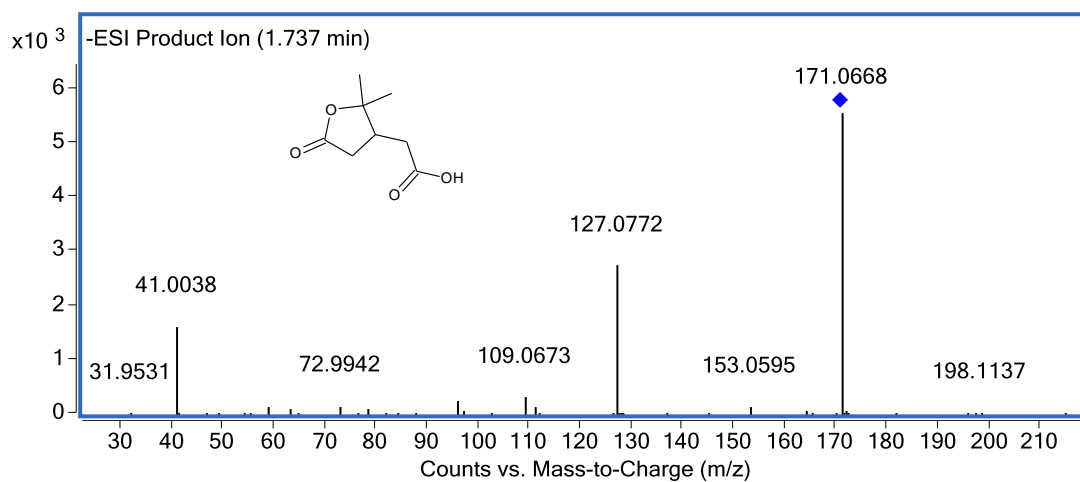
**Annexe 2 : Profils temporels des concentrations des produits formés en phase gazeuse lors de la réaction d'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène en présence de particules de sulfate d'ammonium acidifiées dans la chambre atmosphérique CESAM**

**Evolution de la composition chimique de la phase gazeuse (PTR-TOF-MS (a et b) et IRTF (c))**

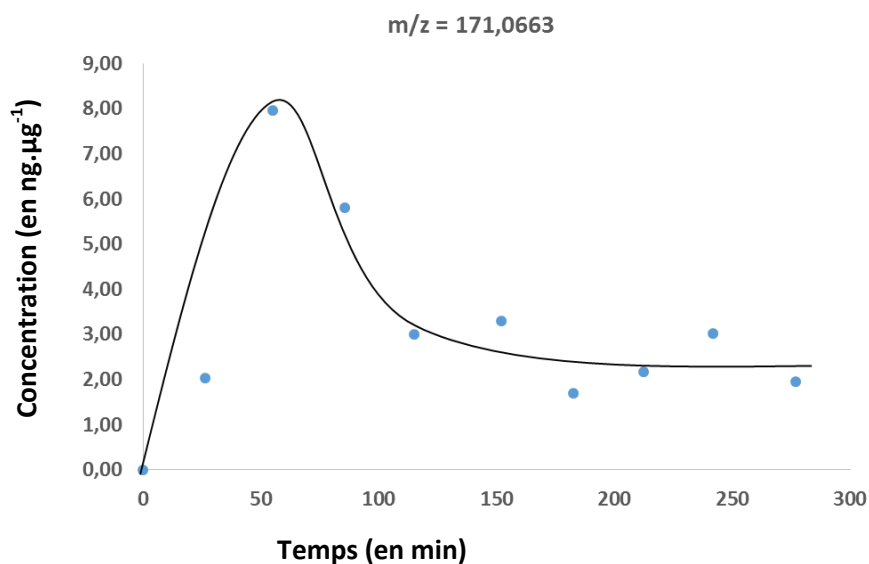


### Annexe 3 : Spectres de fragmentation et profils temporels des produits d'oxydation détectés en phase particulaire au cours de l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène

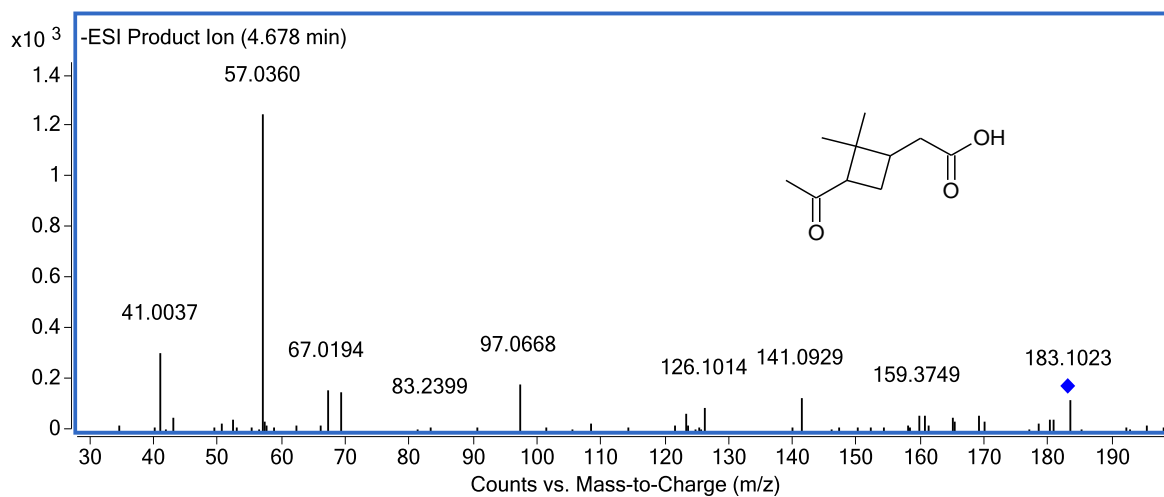
✓ Spectre de fragmentation : Acide terpényle – Ion 171



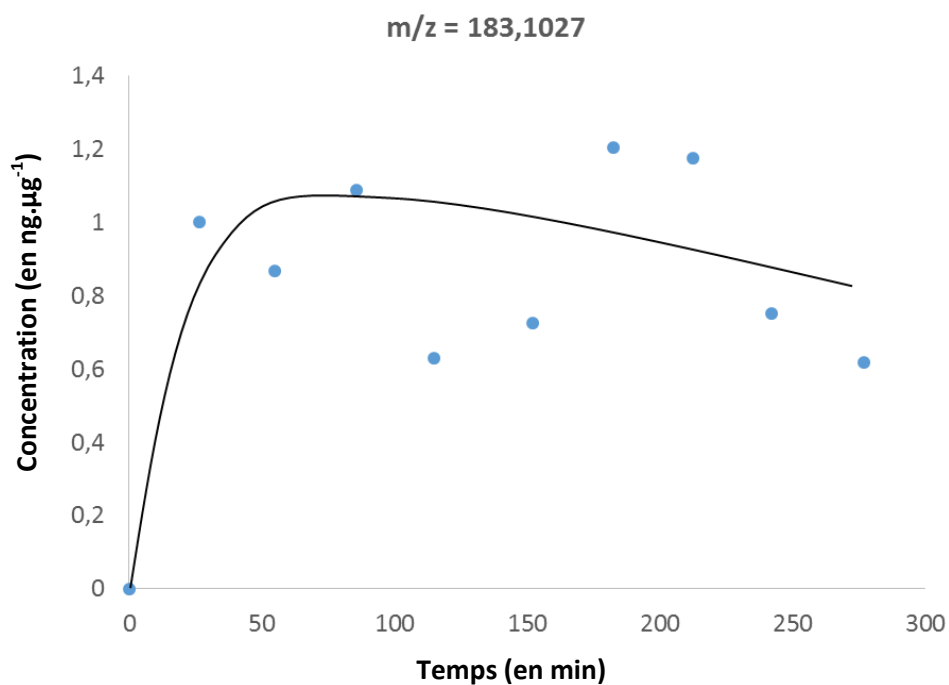
✓ Profil temporel :



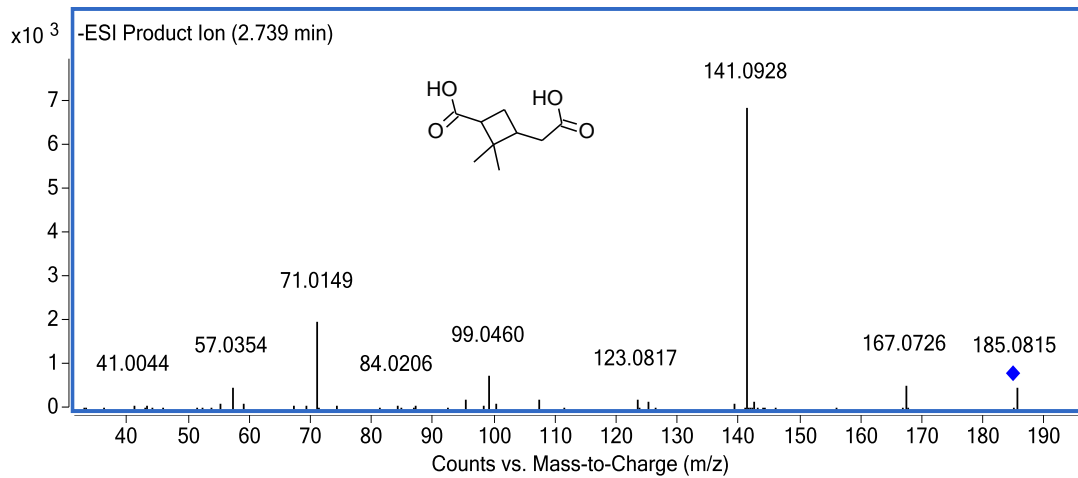
✓ **Spectre de fragmentation : Acide pinonique – Ion 183**



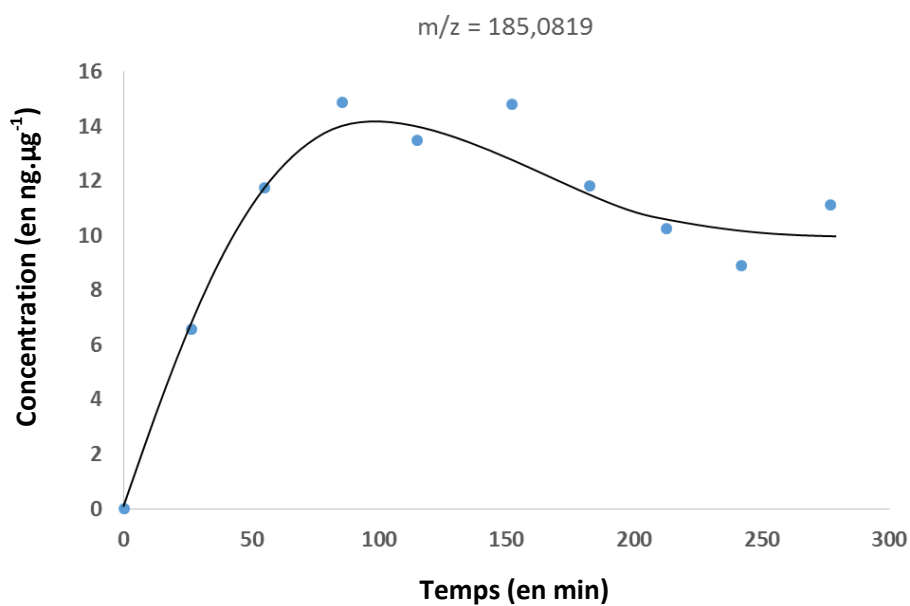
✓ **Profil temporel :**



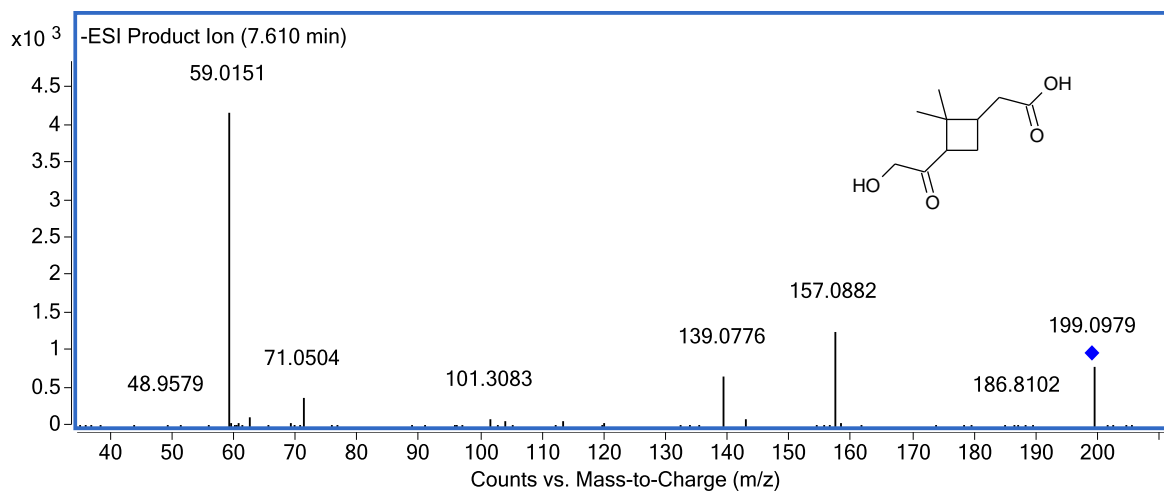
✓ **Spectre de fragmentation : Acide pinique – Ion 185**



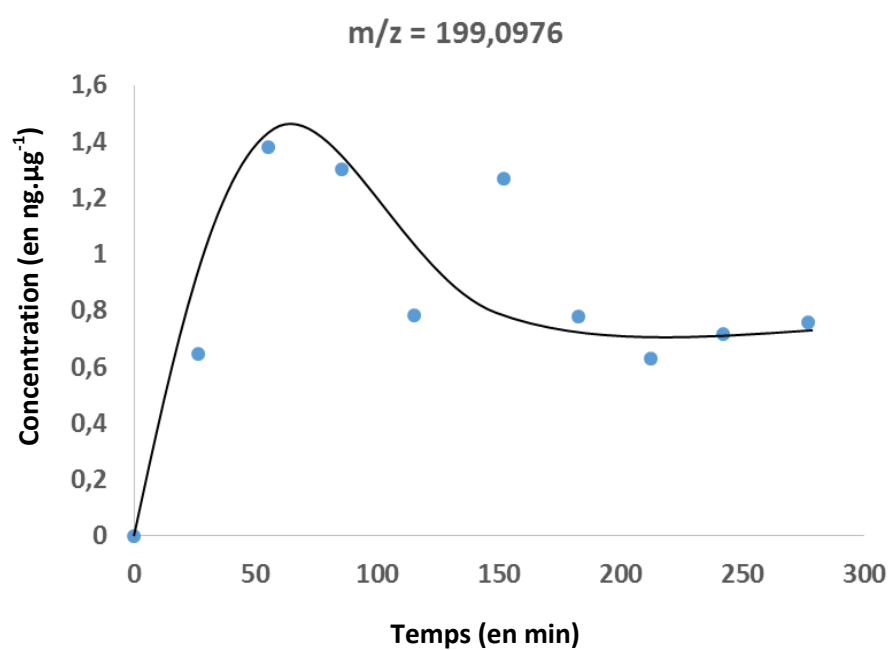
✓ **Profil temporel :**



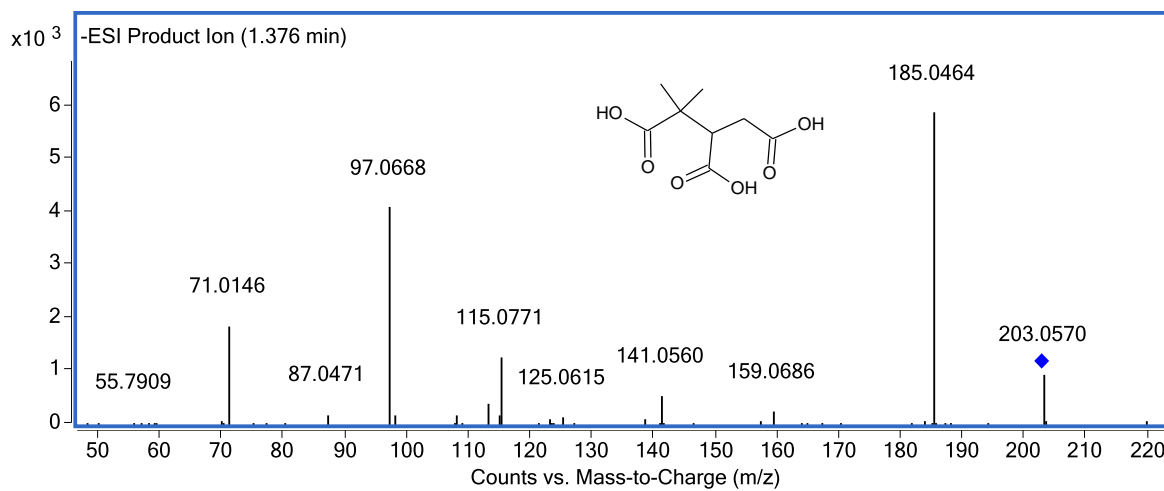
✓ **Spectre de fragmentation : Acide 10-hydroxypinonique – Ion 199**



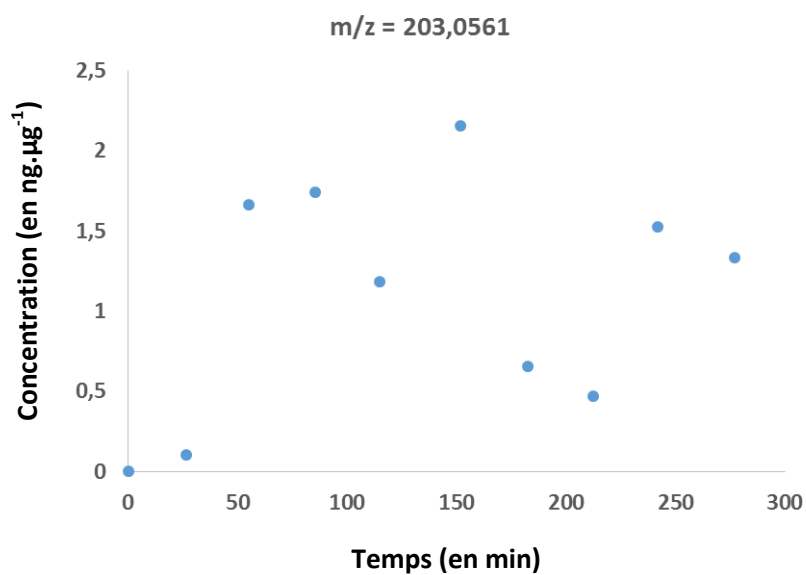
✓ **Profil temporel :**



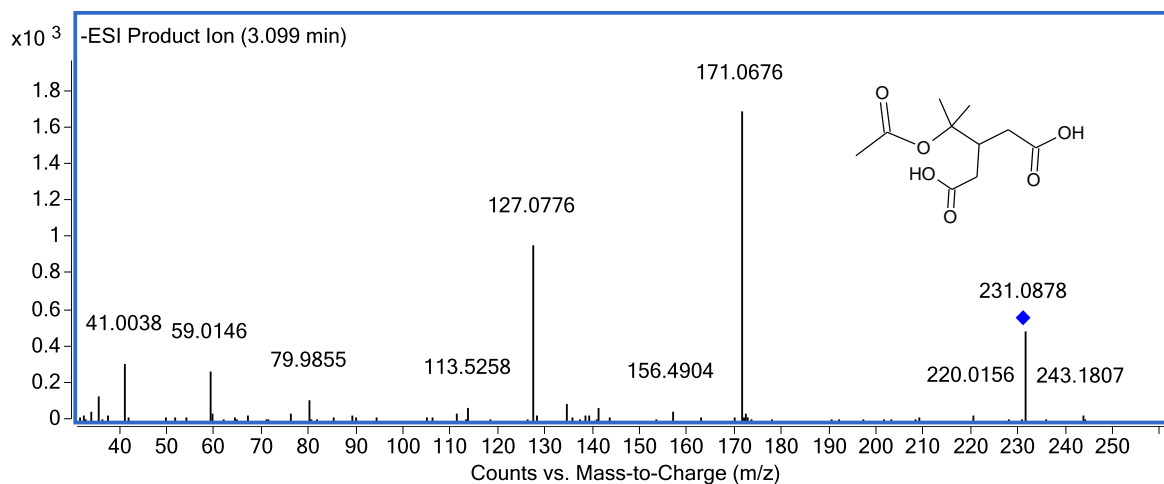
✓ **Spectre de fragmentation : Acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) – Ion 203**



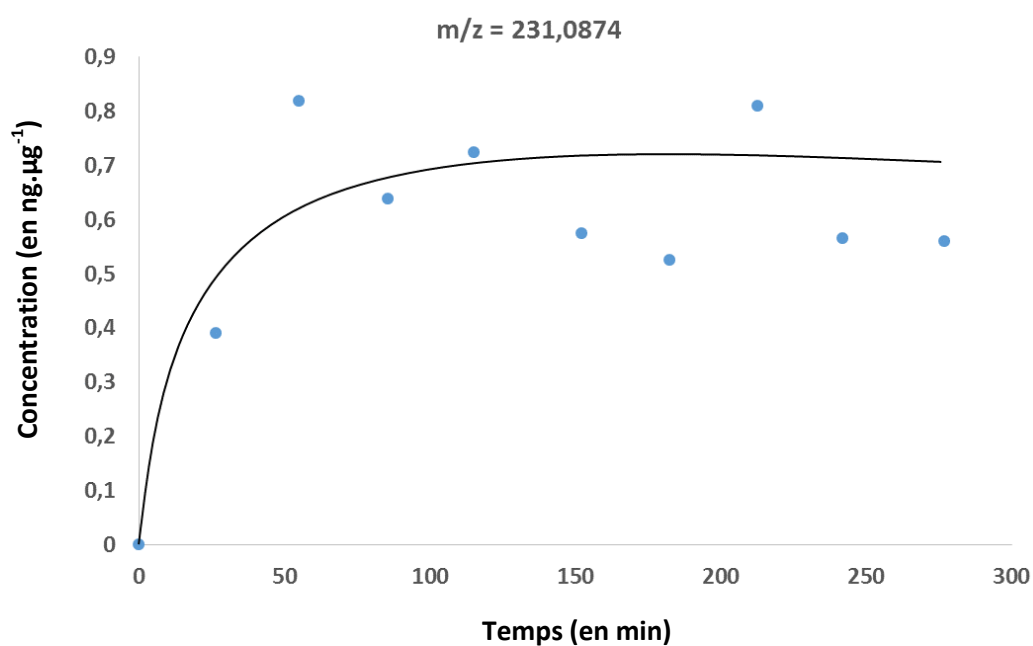
✓ **Profil temporel :**



✓ **Spectre de fragmentation : Acide diaterpénique acétate (DTAA) – Ion 231**

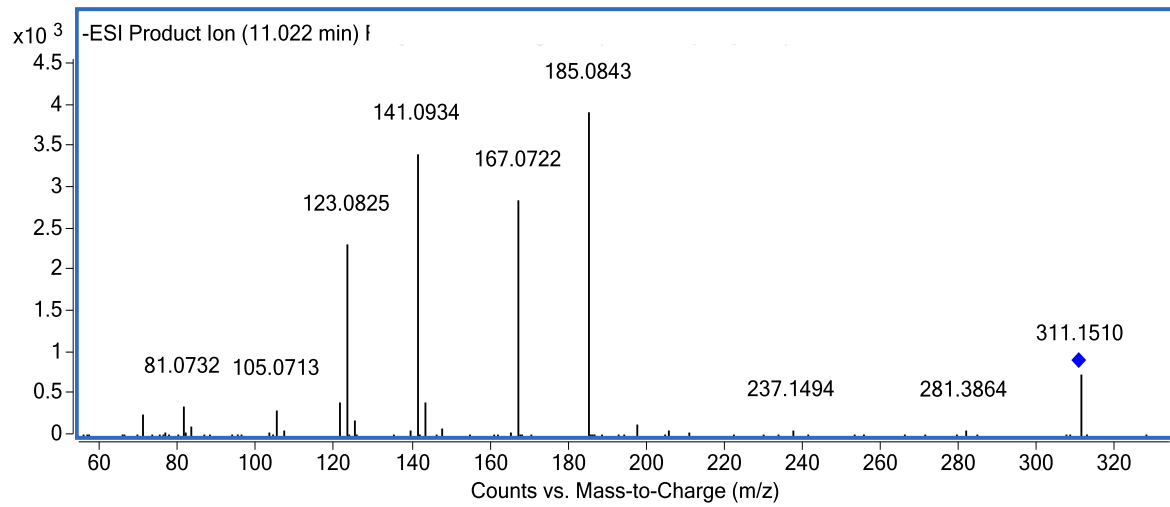


✓ **Profil temporel :**

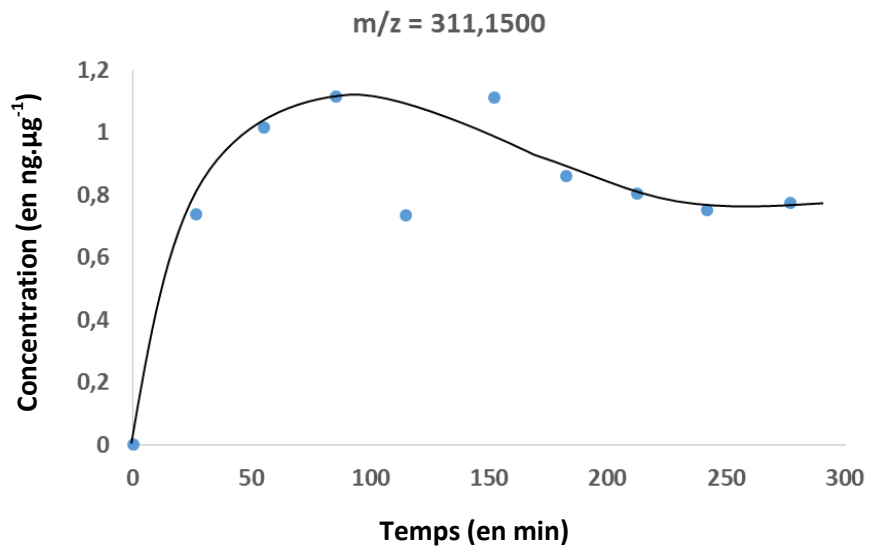




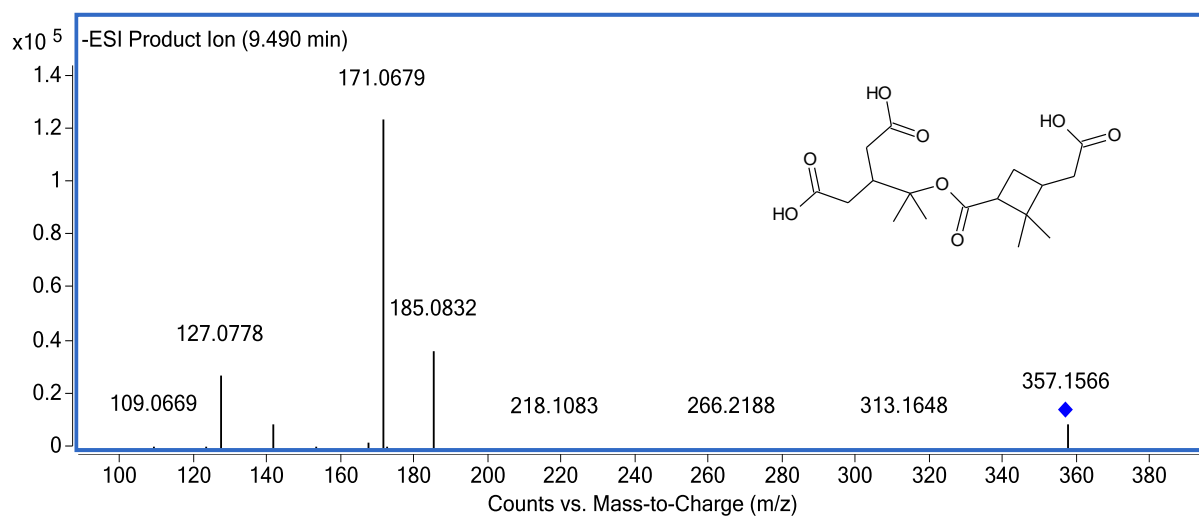
✓ **Spectre de fragmentation : C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> – Ion 311 – Non identifié**



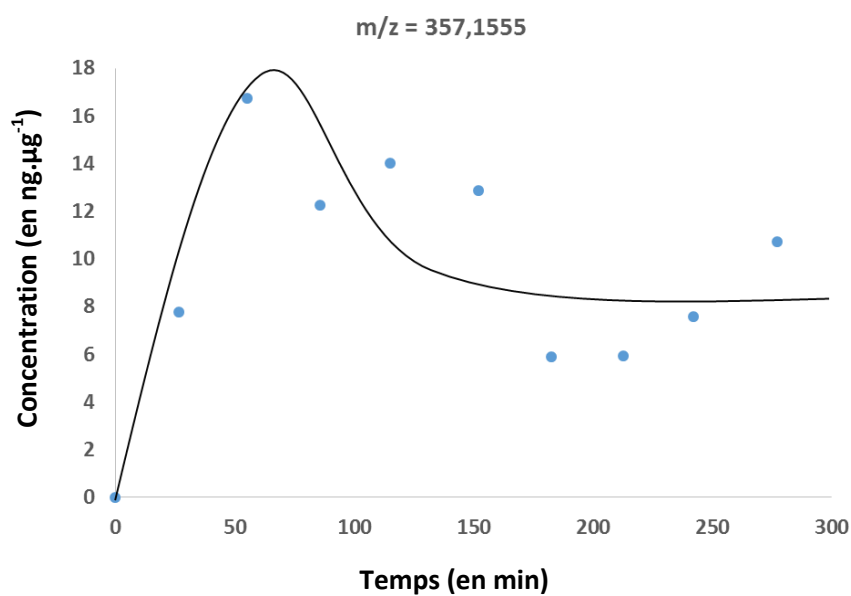
✓ **Profil temporel :**



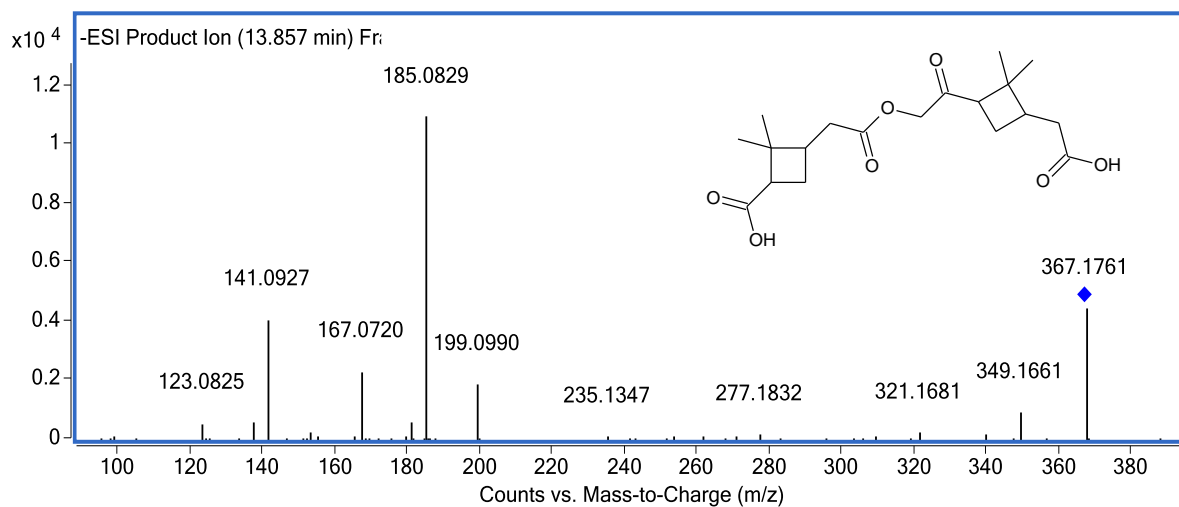
✓ **Spectre de fragmentation : Pinyol-diaterpenyl ester MW 358 – Ion 357**



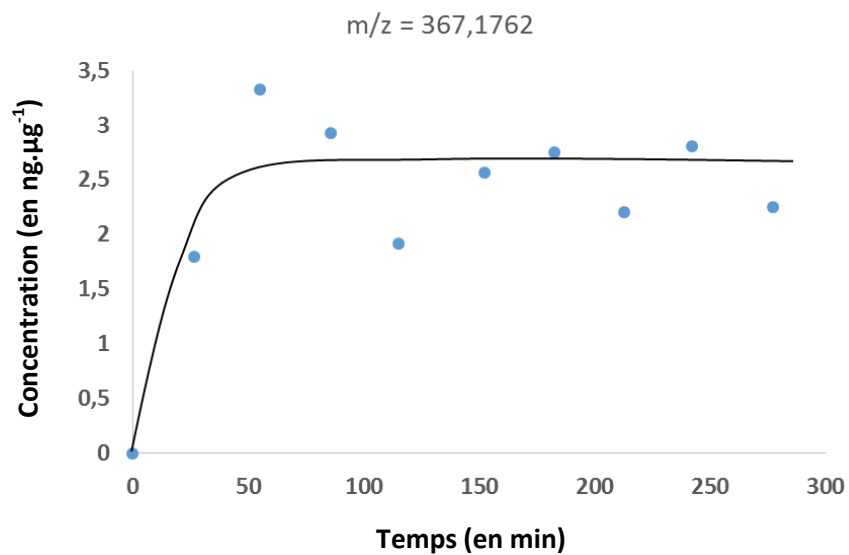
✓ **Profil temporel :**



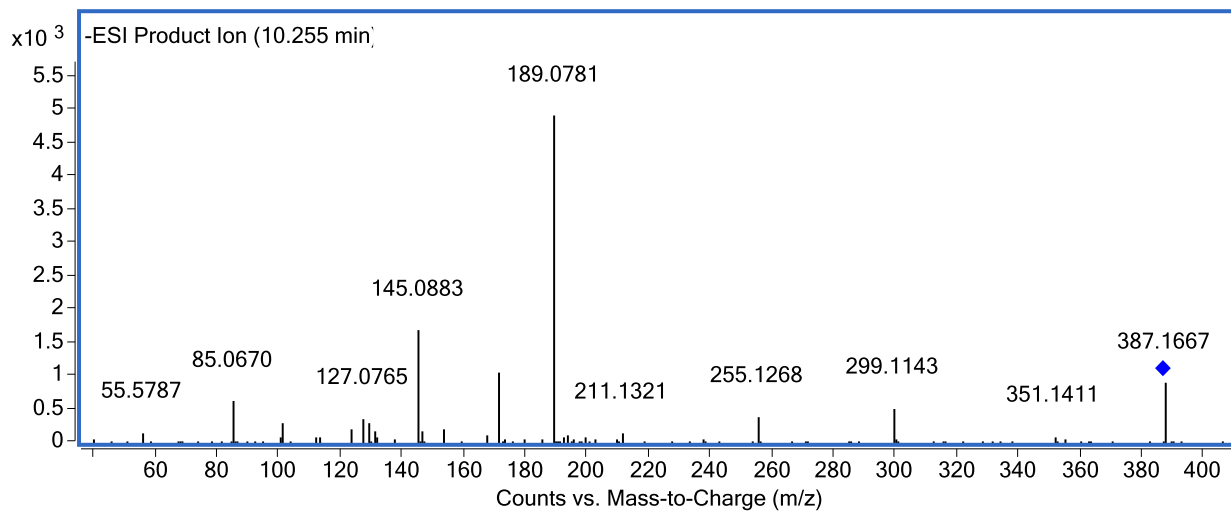
✓ **Spectre de fragmentation : Pinonyl-pinyl ester MW 368 – Ion 367**



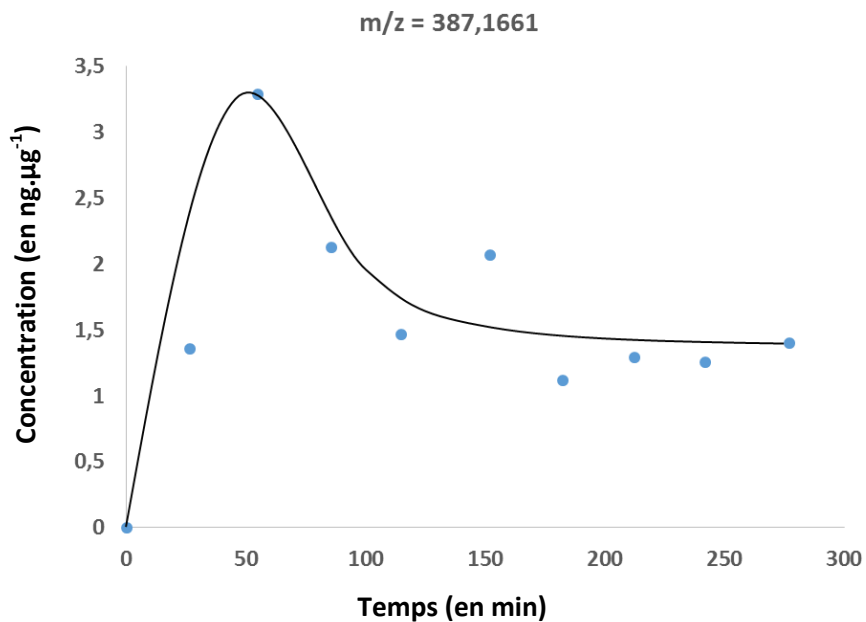
✓ **Profil temporel :**



✓ **Spectre de fragmentation : MW 388 – Ion 387 – Non identifié**



✓ **Profil temporel :**



## Annexe 4 : Organosulfates et le « Brown carbon » ?

Certains composés organiques présents au sein de l'aérosol atmosphérique absorbent fortement les radiations solaires dans l'UV et une partie du rayonnement visible. Du fait, de leurs propriétés optiques, ils semblent avoir une couleur brunâtre ou jaunâtre. La démonstration de la présence de « Brown Carbon » dans l'atmosphère provient de plusieurs observations (**Andreae et Gelencsér, 2006**) :

- ✓ mesures de spectres d'absorption de la lumière des aérosols près de certaines sources spécifiques,
- ✓ observation des propriétés optiques de certains extraits dans l'eau d'aérosols atmosphériques
- ✓ expériences en laboratoire mettant en évidence la formation de matière organique qui absorbe la lumière,
- ✓ indirectement, à partir de l'identification de composés chimiques présents dans l'aérosol qui sont des analogues aux substances humiques naturellement colorées.

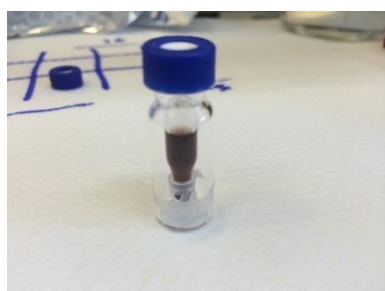
Certaines études ont suggéré le lien potentiellement important entre organosulfates et « brown carbon » (**Nguyen et al., 2012 ; Song et al., 2013 ; Woo et al., 2013**). Aucune analyse UV-vis des extraits des échantillons obtenus au cours de ce travail de thèse n'a pu être effectuée. Cependant, la coloration des particules et des extraits présentée ci-dessous suite à l'exposition des particules de sulfate d'ammonium fortement acidifiées à un flux d' $\alpha$ -pinène oxyde (couleur rose/marron) ou à un flux d' $\alpha$ -pinène (couleur jaune) montre clairement les modifications des propriétés optiques des particules. Une étude plus approfondie pourra être poursuivie afin de confirmer les liens entre organosulfates et « brown carbon ». Ces observations suggèrent l'impact potentiellement important des organosulfates sur le climat en modifiant les propriétés optiques des aérosols.



Filtres après exposition des particules de sulfate d'ammonium acidifiées à l' $\alpha$ -pinène oxyde (3,3 ppm) pendant 140 min (à gauche) et 400 min (à droite)



Extraits concentrés après exposition des particules de sulfate d'ammonium acidifiées à l' $\alpha$ -pinène oxyde (1,0 ppm). De gauche à droite, temps d'exposition = 5, 15, 30, 45, 60 min et blanc



Extrait concentré après exposition des particules de sulfate d'ammonium acidifiées et l' $\alpha$ -pinène oxyde (3,3 ppm) pendant 400 minutes



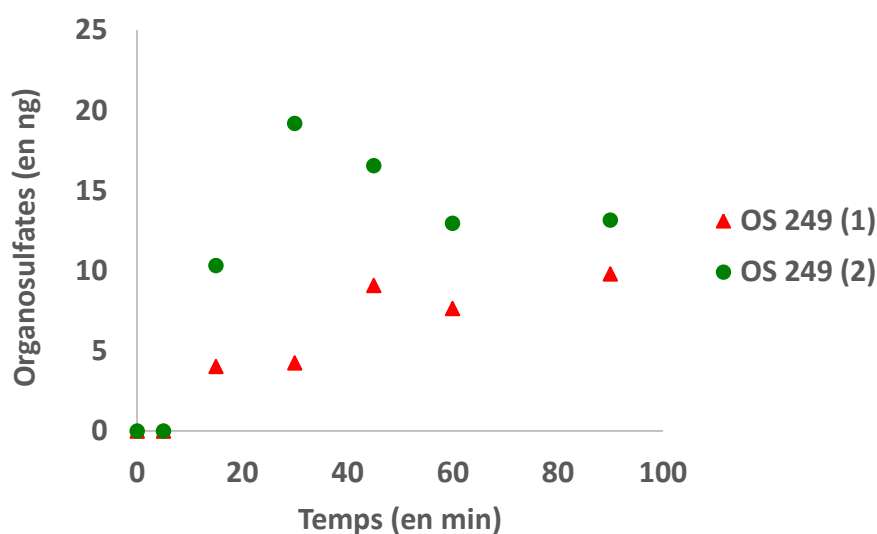
Filtre après exposition des particules de sulfate d'ammonium acidifiées à l' $\alpha$ -pinène (1,0 ppm) pendant 90 min

Des phénomènes de « bleaching » (perte de coloration du filtre) ont été observés sur les filtres : en effet, à la sortie du réacteur, les composés organiques perdaient leur capacité à absorber les radiations dans le domaine du visible et la cinétique de ce processus variait selon les jours et pouvait être très rapide (quelques secondes). Aucun paramètre n'a été clairement incriminé même si l'impact des conditions d'humidité relative dans le laboratoire est suspecté. En effet, lorsque l'on remettait le filtre dans le réacteur, sous un flux sec  $N_2$ , la coloration était de nouveau observée. Des phénomènes similaires de « photobleaching » ont été rapportés précédemment dans la littérature **(Lee et al., 2014)**.

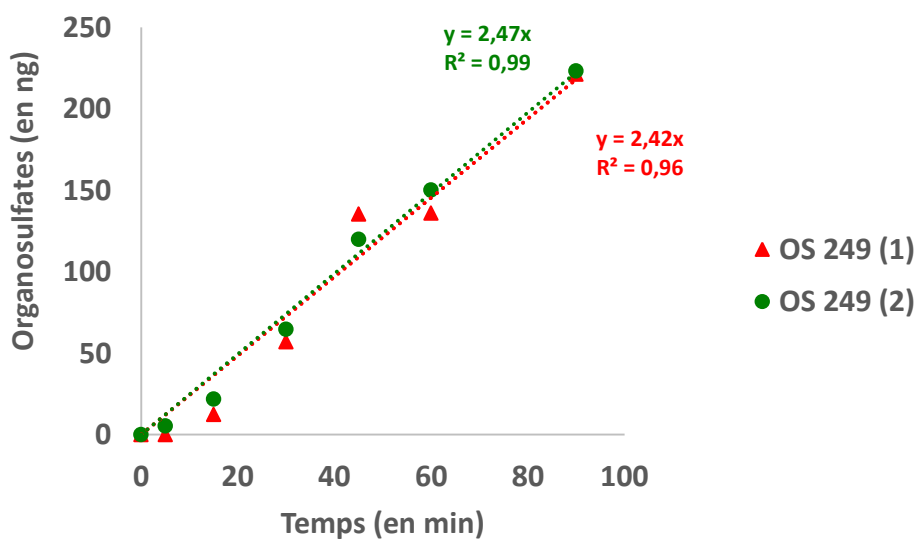
### Annexe 5 : Variations temporelles des concentrations en organosulfates formés en condition de faible acidité au cours des expériences effectuées en réacteur quasi-statique

Les graphiques, présentés ci-dessous, montrent les variations temporelles des concentrations en organosulfates formés lors d'expériences de réactivité entre le pinanediol, le myrténal, l' $\alpha$ -pinène ou l'isopinocamphéol ([COV] = 1 ppm) et des particules modèles de sulfate d'ammonium (« faible acidité »).

- Pinanediol

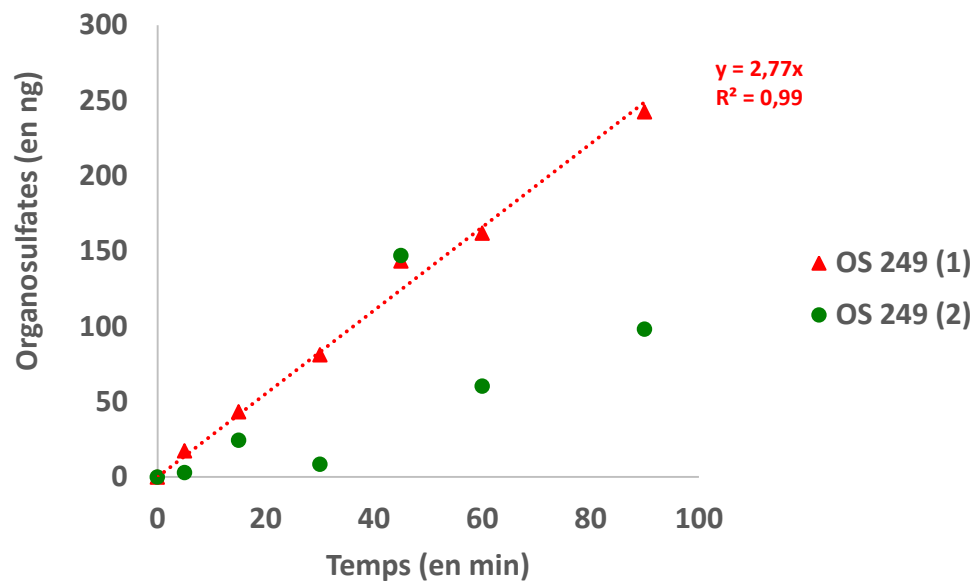


- Myrténal

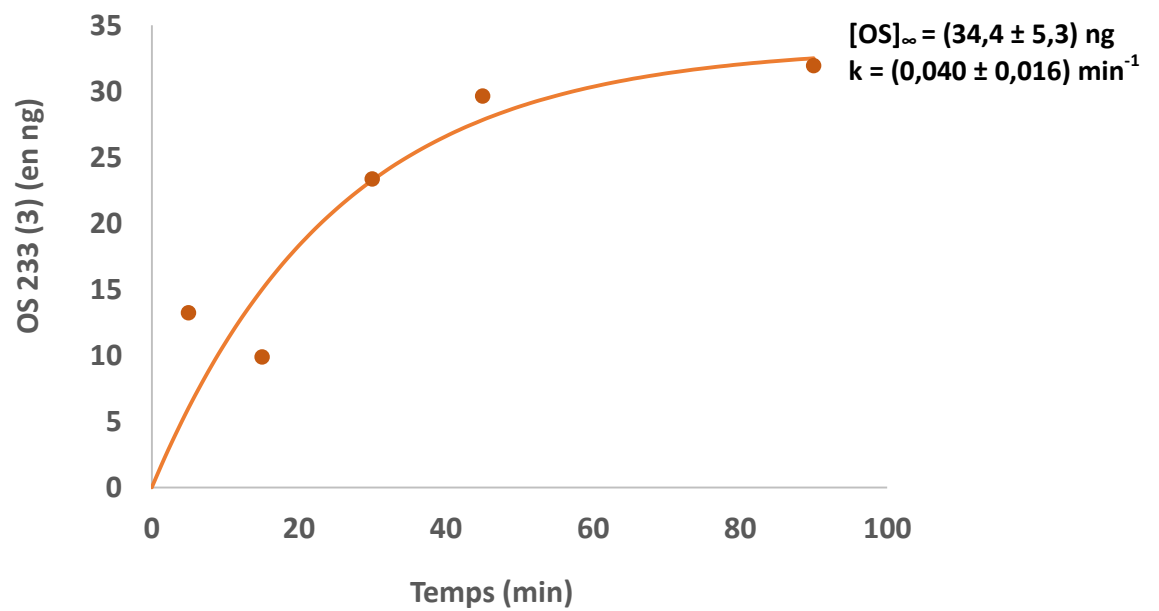




- $\alpha$ -pinène

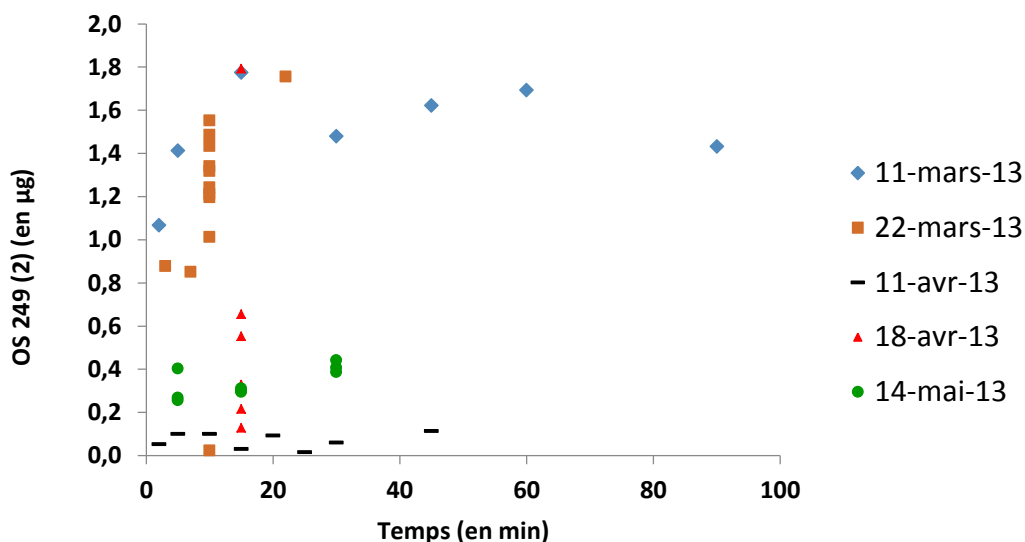


- Isopinocamphéol

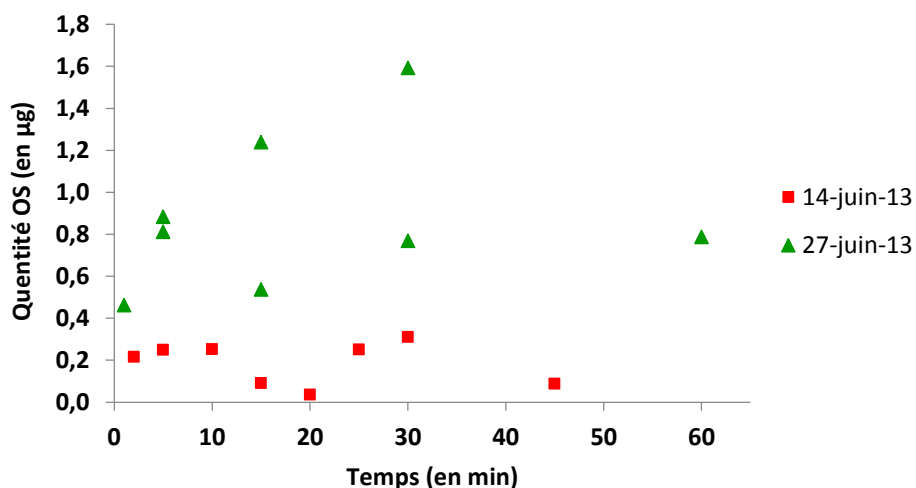


- **$\alpha$ -pinène oxyde**

Le graphique ci-dessous présente le bilan de la quantification d'OS 249 (2) dans les échantillons (n = 43) obtenus suite aux expériences de réactivité entre l' $\alpha$ -pinène oxyde ( $[\alpha\text{-pinène oxyde}] = 3,3 \text{ ppm}$ ) et les particules générées à partir de la solution aqueuse  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  0,06/0,005 M. Ces résultats montrent la variabilité importante de la formation d'OS 249 (2) dans ces conditions, ne permettant pas de conclure sur les cinétiques de formation de cet organosulfate.



Le graphique ci-dessous présente le bilan de la quantification d'OS 249 (2) dans les échantillons (n = 16) obtenus suite aux expériences de réactivité entre l' $\alpha$ -pinène oxyde ( $[\alpha\text{-pinène oxyde}] = 3,3 \text{ ppm}$ ) et les particules générées à partir de la solution aqueuse  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,06M. De même, de très grandes variabilités sont observées sur la quantification de cet organosulfate dans ces conditions expérimentales.







## **Résumé :**

Ce travail a eu pour objectif d'améliorer notre compréhension des processus de formation et d'évolution des aérosols organiques secondaires (AOS) en étudiant les réactions susceptibles d'expliquer la présence d'espèces « mixtes » organosoufrées observées récemment dans l'aérosol atmosphérique. Les composés organiques volatils et en particulier les monoterpènes ont été identifiés comme étant des précurseurs potentiellement importants d'organosulfates dans l'atmosphère. Cependant, les mécanismes de formation de ces derniers ne sont pas encore bien compris. Seule une étude au niveau moléculaire et ciblée sur une réaction multiphasique unique, peut donner accès à des mécanismes réactionnels détaillés. Ainsi, les réactions entre l' $\alpha$ -pinène et quatre produits d'oxydation associés ( $\alpha$ -pinène oxyde, myrténal, isopinocamphéol et pinanediol), avec des particules modèles de sulfate d'ammonium ont été étudiées individuellement dans le but de documenter la formation d'organosulfates. L'effet de l'humidité relative et celui de l'acidité des particules sur ces réactions ont été étudiés. La quantification en ligne des composés organiques volatils a été effectuée à l'aide d'un spectromètre de masse à transfert protonique. L'identification des structures moléculaires des organosulfates, formés en phase particulaire, a été effectuée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Deux approches complémentaires, impliquant des expériences en réacteur quasi-statique et en chambre de simulation atmosphérique, ont permis de mettre en évidence la formation d'organosulfates mais également de proposer des mécanismes réactionnels pour l'ensemble des composés oxydés étudiés.

**Mots clés :** Chimie atmosphérique, AOS, Organosulfate, Réactivité, Spectrométrie de masse

## **Abstract :**

This work deals with the formation and aging processes of secondary organic aerosol (SOA). More precisely, the objective was to document organosulfate formation, recently identified in ambient aerosol. Volatile organic compounds (VOCs) such as monoterpenes have been recognized as potentially important precursors of organosulfates in the atmosphere. However, organosulfate formation is not yet well understood. Reliable chemical mechanisms can only be accessible when studying individual reactions at the molecular level. In this work, organosulfate formation was studied for the reactions of  $\alpha$ -pinene and associated oxidized species ( $\alpha$ -pinene oxide, myrtenal, isopinocampheol and pinanediol) with acidified ammonium sulfate particles. On-line quantification of VOCs was carried out using proton-transfer-reaction mass spectrometry. Identification of products in the particulate phase has been performed using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. Experiments from quasi-static reactor and atmospheric simulation chamber experiments are compared and discussed, allowing to propose chemical mechanisms explaining organosulfate formation for the heterogeneous reactions of interest.

**Keywords:** Atmospheric chemistry, SOA, Organosulfate, Reactivity, Mass spectrometry